



# **CARACTERIZAÇÃO DE MULTICAMADAS REATIVAS E A SUA APLICAÇÃO NA LIGAÇÃO POR DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO**

**ADRIANA CUNHA MARQUES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

**ORIENTADORA**

PROFESSORA SÓNIA SIMÕES

**CO-ORIENTADORA**

DOUTORA ANA SOFIA RAMOS

*CANDIDATO* Adriana Cunha Marques

*Código* 200901827

---

*TÍTULO* Caracterização de multicamadas reativas e a sua aplicação na ligação por difusão no estado sólido

---

*DATA* 26 de Julho de 2016

---

*LOCAL* Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103 - 16h:30

---

*JURÍ* Presidente Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira DEMM/FEUP

---

*Arguente* Professor Doutor Aníbal José Reis Guedes DEM/EEUM

---

*Orientadora* Professora Doutora Sónia Luísa do Santos Simões DEMM/FEUP

---



## **Agradecimentos**

Quero agradecer expressamente à minha orientadora, professora Sónia Simões, por todo o apoio, disponibilidade e acompanhamento que contribuiu para esta dissertação.

Gostaria também de agradecer à professora Filomena Viana pelos conselhos e explicações dadas.

Ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos meios disponibilizados e ao CEMUC pelo fornecimento de finos filmes multicamada.

Deixo também uma palavra de agradecimento aos meus amigos da faculdade e também de Alfena pelo apoio, particularmente à minha amiga Daniela Ribeiro que me ajudou incondicionalmente.

Finalmente à minha família pelo apoio manifestado, principalmente à minha irmã Catarina Marques pelas dicas e conselhos.



## Resumo

O presente trabalho incide sobre a caracterização de multicamadas reativas e a sua aplicação como intercamada na ligação por difusão no estado sólido. A ligação por difusão no estado sólido é uma técnica que tem sido utilizada em diversos materiais, principalmente ligas de titânio, superligas de níquel e aço inoxidável, pois não envolve a fusão dos materiais base. No entanto, condições de processamento exigentes são necessárias para se obter juntas com propriedades mecânicas desejáveis. O interesse da utilização de multicamadas reativas neste processo de ligação reside no facto de permitirem a utilização de condições de processamento mais moderadas. Isto porque atuam como fonte de aquecimento localizado devido ao calor libertado durante a reação entre camadas e também devido ao seu carácter nanométrico que promove o aumento da difusividade através da interface.

A caracterização microestrutural das multicamadas de Ni/Al e Ni/Ti produzidas assim como as reações exotérmicas destas multicamadas foram investigadas neste trabalho. O estudo das reações exotérmicas destas multicamadas tendo em conta a libertação de calor e as transformações de fase foi realizado de forma a descobrir qual o sistema mais promissor para a utilização como intercamada nos processos de ligação. As multicamadas de Ni/Al que exibiram maiores valores de libertação de calor foram as multicamadas de 25 nm de período produzidas com o canhão de iões ligado durante a deposição e as com uma polarização do substrato de -80 V. Os resultados obtidos para as multicamadas de Ni/Ti com períodos de 30 e 60 nm foram semelhantes.

A possibilidade de aplicar estas multicamadas como intercamadas também foi avaliada através da produção de algumas ligações similares e dissimilares. O objectivo principal consistia em diminuir as condições de processamento já reportadas para ligações assistidas com multicamadas. Os melhores resultados foram obtidos para a ligação similar de uma superliga à base de Ni (Inconel 718). A 800 °C durante 60 minutos e com uma pressão de 25 MPa foi possível obter uma interface sã e isenta de defeitos. As restantes ligações não foram efetuadas com sucesso.

**Palavras-chave:** ligação por difusão no estado sólido, multicamadas reativas.

## **Abstract**

This work focuses on the characterization of reactive multilayers and its application as an interlayer in diffusion bonding. Diffusion bonding is a technique that has been used in many materials that have high reactivity, particularly titanium alloys, nickel-based superalloys and stainless steel, due to the fact that is a process that does not involve the fusion of base materials. However, demanding processing conditions are needed to obtain joints with desirable mechanical properties. The advantage of using multilayers in this process is that it allows the use of less demanding processing conditions as the multilayers can act as localized heat source due to the heat released during the reaction between layers and can increase the diffusivity across the interface because its nanometric character.

In this investigation, the structural evolution of the multilayers with temperature and the heat release is characterized for the Ni/Ti and Ni/Al multilayers in order to find the most promising for the use as interlayer in the diffusion bonding process. The Ni/Al multilayers with 25 nm of period exhibit the higher heat released produced with the ion gun turn on during deposition and a polarization substrate of -80V. The Ni/Ti multilayers with a modulation period of 30 and 60 nm had similar results.

The applicability of the reactive multilayers in the joining processes was investigated through the production of similar and dissimilar joints. The main objective was the studied of the possibility of decreasing the bonding conditions reported in the literature. Sound bonds were obtained for similar Inconel 718 joints assisted with Ni/Al multilayers with a period of 5 nm. The joints were produced at 800°C under a pressure of 25MPa during 60min. The other bonding experiments performed with less demanding conditions did not promote the formation of sound joints.

**Key words:** solid-state diffusion bonding, reactive multilayers.

## Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Difusão no Estado Sólido.....	2
1.2 Processo de Ligação por Difusão no Estado Sólido .....	3
1.3 Multicamadas Reativas.....	8
1.3.1 Evolução das multicamadas reativas com a temperatura .....	11
1.3.1.1 Multicamadas de Ni/Al.....	11
1.3.1.2 Multicamadas de Ni/Ti.....	14
1.4 Ligação por Difusão no Estado Sólido com Multicamadas .....	17
1.4.1 Multicamadas de Ni/Al .....	17
1.4.2 Multicamadas de Ni/Ti.....	18
2. Materiais e Procedimento experimental.....	19
2.1 Materiais.....	19
2.1.1 Produção das multicamadas .....	19
2.1.2 Materiais de base .....	21
2.2 Caracterização microestrutural das multicamadas .....	22
2.3 Processamento das ligações por difusão no estado sólido.....	23
2.4 Caracterização das interfaces obtidas por ligações por difusão com multicamadas reativas .....	24
3. Apresentação e Discussão de Resultados.....	25
3.1 Evolução Estrutural das Multicamadas com a Temperatura .....	25
3.1.1 Multicamadas de Ni/Ti .....	25
3.1.2 Multicamadas de Ni/Al .....	35
3.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas .....	43
3.2.1 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas Ni/Ti .....	43
3.2.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas de Ni/Al.....	50
4. Conclusões.....	56
Referências Bibliográficas.....	58
Anexo.....	62

## Lista de figuras

Figura 1. Etapas do processo de ligação por difusão no estado sólido [4].	4
Figura 2. Esquema de multicamada Ni/Al com identificação do período e da espessura total. Adaptado de [4].	8
Figura 3. Esquema do processo de pulverização catódica em magnetron. M representa um ímã, P o plasma, E o campo elétrico, B o campo magnético, T o alvo, S o substrato e A o ânodo. Adaptado de [17].	9
Figura 4. Modelo de Thornton [17].	10
Figura 5. Esquema da evolução com a temperatura da multicamada com período de 30 nm [22].	12
Figura 6. Esquema da sequência de fases resultante do aumento de temperatura de multicamadas Ni/Ti de diferentes períodos depositadas sobre substrato de aço inoxidável. ...	14
Figura 7. Esquema da evolução da temperatura em relação ao período. ....	15
Figura 8. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das microestruturas de Inconel em (a) e TiAl em (b). ....	21
Figura 9. Esquema do processo de ligação [4]. ....	23
Figura 10. (a) Imagem de SEM das multicamadas de Ni/Ti com $\Lambda = 30$ nm e (b) imagem ampliada de elétrons retrodifundidos em SEM. ....	25
Figura 11. (a) Imagem de SEM das multicamadas de Ni/Ti com $\Lambda = 60$ nm e (b) imagem ampliada elétrons secundários em SEM. ....	26
Figura 12. Curva de DSC para a multicamada de Ni/Ti com 30 nm de período e 5,9 $\mu$ m de espessura. ....	27
Figura 13. Difrátogramas de raios-X da multicamada de Ni/Ti com $\Lambda=30$ nm e 5,9 $\mu$ m de espessura, após tratamento às temperaturas assinaladas na figura 12. ....	28
Figura 14. Imagem de electrões retrodifundidos em SEM para a multicamada de Ni/Ti com $\Lambda=30$ nm e 5,9 $\mu$ m de espessura tratada a 850°C identificação das zonas que foram analisadas em EDS. ....	29
Figura 15. Curva de DSC para a multicamada de Ni/Ti com $\Lambda=30$ nm e 5,9 $\mu$ m de espessura com 10 °C/min. ....	30
Figura 16. Difrátogramas de raios-X da multicamada com $\Lambda=30$ nm e 5,9 $\mu$ m de espessura, após tratamentos às temperaturas assinaladas na figura 15. ....	30
Figura 17. Difrátograma de raios-X da multicamada com $\Lambda=60$ nm e 5,5 $\mu$ m de espessura total. ....	32
Figura 18. Curva de DSC para a multicamada com $\Lambda=60$ nm e 5,5 $\mu$ m de espessura total. ....	32
Figura 19. (a) Imagem de SEM da multicamada com 60 nm de período e 5,5 $\mu$ m de espessura tratada a 500°C e (b) imagem de electrões retrodifundidos em SEM com maior ampliação. ....	33
Figura 20. Curvas de DSC das multicamadas com período de 30 e 60 nm em substratos de Si. ....	34
Figura 21 Difrátograma de raios-X das multicamadas logo após a deposição produzidas com diferentes períodos. ....	35
Figura 22. Curva de DSC para a multicamada com $\Lambda = 25$ nm e 2,7 $\mu$ m espessura. ....	37
Figura 23. Difrátogramas de raios-X da multicamada com $\Lambda = 25$ nm e 2,7 $\mu$ m espessura. ....	38

Figura 24. Imagens obtidas por SEM da multicamada com $\Lambda = 25$ nm e espessura de $2,6 \mu\text{m}$ a a) 300, b) 500 e c) 1000 °C. ....	39
Figura 25. Curva de DSC da multicamada com $\Lambda = 45$ nm e espessura de $2,9 \mu\text{m}$ . ....	40
Figura 26. Difrátogramas de raios-X da multicamada $\Lambda = 45$ nm e espessura de $2,9 \mu\text{m}$ . ....	40
Figura 27. Imagens de SEM da ligação TiAl-TiAl realizada a 700 °C/25 MPa/180 min. ....	44
Figura 28. Imagens de SEM da ligação TiAl-TiAl realizada a 700°C/25 MPa/180min. ....	44
Figura 29. Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 800°C/25 MPa/60min. ....	46
Figura 30. Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 600 °C/100 MPa/60 min. ....	47
Figura 31. Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 700 °C/25 MPa/180 min. ....	49
Figura 32. Imagem de MOda ligação similar de Inconel 718 a 700 °C/10 MPa/ 60 min. ....	50
Figura 33. Imagens obtidas por SEM da interface da ligação similar de Inconel a 800 °C/25 MPa/60 min. ....	52
Figura 34. Mapa OIM <sup>TM</sup> obtido por EBSD da interface da ligação. ....	53
Figura 35. Mapa OIM <sup>TM</sup> de EBSD com perfil de desorientação ao longo dos grãos assinalados com 1 e 2. ....	53
Figura 36. Imagem de SEM da ligação similar de Inconel 718 com a variação da dureza. ....	54

## Lista de tabelas

Tabela 1. Condições de processamento e propriedades mecânicas da ligação por difusão de aluminetos [11].	6
Tabela 2. Condições de processamento e propriedades mecânicas de ligações dissimilares de ligas de titânio a aço e ligações similares de Inconel por difusão no estado sólido.	7
Tabela 3. Sequência de fases para cada período das multicamadas de Ni/Al [20].	12
Tabela 4. Temperaturas de reação e respectivas fases das multicamadas de Ni/Al com uma composição química rica em Níquel.	13
Tabela 5. Identificação de fases e as respectivas temperaturas de formação em multicamadas Ni/Ti [26].	15
Tabela 6. Períodos e as correspondentes fases referentes à evolução térmica das multicamadas [27,28].	16
Tabela 7. Condições de processamento e propriedades mecânicas das ligações similares e dissimilares com recurso a multicamadas de Ni/Al.	17
Tabela 8. Condições de processamento e propriedades mecânicas das ligações similares e dissimilares com recurso a multicamadas de Ni/Ti.	18
Tabela 9. Condições de deposição das multicamadas de Ni/Al e a respetiva espessura e período.	20
Tabela 10. Espessuras e períodos utilizados nas multicamadas de Ni/Ti.	20
Tabela 11. Composição química (% atômica) das ligas de TiAl, Inconel 718 e Aço inoxidável (AISI 310).	21
Tabela 12. Materiais de base com as respectivas multicamadas.	22
Tabela 13. Condições de processamento das ligações.	24
Tabela 14. Ensaios de DSC realizados a multicamadas de Ni/Ti com diferentes velocidades de aquecimento e com diferentes períodos.	27
Tabela 15. Composição química (em %at) para duas zonas da multicamada com $\Lambda=30$ nm e 5,9 $\mu$ m de espessura tratada a 850 °C.	29
Tabela 16. Ensaios de DSC realizados a multicamadas de Ni/Ti com substratos.	34
Tabela 17. Resultados de DSC a de multicamadas Ni/Al aquecidas a 10 e 40 °C/min.	36
Tabela 18. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 27.	45
Tabela 19. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 28.	46
Tabela 20. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 29.	48
Tabela 21. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 30.	49
Tabela 22. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas assinaladas da ligação da figura 32 (d).	52
Tabela 23. Resumo das ligações efetuadas neste trabalho.	55

## Lista de abreviaturas

<b>DSC</b>	Differential scanning calorimetry/ Calorimetria diferencial de Varrimento <sup>1</sup>
<b>EBSD</b>	Electron backscatter diffraction/Difração de elétrons retrodifundidos <sup>1</sup>
<b>EDS</b>	Energy-dispersive X-ray spectroscopy/Espetrometria de dispersão de energia <sup>1</sup>
<b>EPMA</b>	Electron probe micro-analyser/Microsonda eletrónica
<b>FFT</b>	Fast Fourier transform/Transformada rápida de Fourier
<b>MO</b>	Microscopia ótica
<b>SAED</b>	Selected area electron diffraction/Difração de elétrons em área selecionada
<b>SEM</b>	Scanning electron microscope/Microscopia eletrónica de varrimento <sup>1</sup>
<b>OIM</b>	Orientation imaging microscopy/Mapa da figura inversa de polos
<b>PVD</b>	Physical vapour deposition /Deposição física em fase vapor <sup>1</sup>
<b>TEM</b>	Transmission electron microscopy /Microscopia eletrónica de transmissão <sup>1</sup>
<b>XRD</b>	X-ray Diffraction/Difração de raios-X <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Para as situações em que a abreviatura em português não está vulgarizada, é utilizada a abreviatura em inglês

## 1. Introdução

Este trabalho consiste na caracterização de dois sistemas de multicamadas reativas (Ni/Al e Ni/Ti) e da aplicabilidade destas multicamadas para assistir o processo de ligação por difusão no estado sólido. A ligação por difusão no estado sólido é um processo pelo qual duas superfícies em contacto sujeitas a temperatura e pressão podem ser unidas através da difusão que ocorre entre os materiais a unir. Este processo é dos mais utilizados para unir materiais reativos e de difícil união através de processos que envolvam fusão. No entanto, este processo exige condições de processamento (temperatura, pressão e tempo) muito exigentes que não são atrativas em termos de implementação industrial. Uma possibilidade de diminuir as condições de processamento das ligações por difusão é através da utilização de multicamadas reativas. Estas multicamadas podem assistir a ligação por difusão devido ao seu carácter nanométrico e podem ser utilizadas como fonte adicional de calor resultante da reação exotérmica característica. A possibilidade de obter juntas com condições de processamento (temperatura, pressão e tempo) menos exigentes está dependente da aplicação de multicamadas de Ni/Al mais reativas ou então a utilização de outro sistema de multicamadas como o Ni/Ti apesar de não ser tão reativo como o sistema Ni/Al. Justifica-se assim uma análise mais aprofundada da microestrutura e das reações exotérmicas das multicamadas, assim como a potencialidade de aplicação em processos de união, particularmente para assistir o processo de ligação por difusão no estado sólido. No entanto, antes de entrar na descrição detalhada deste processo, será apresentado resumidamente o mecanismo de difusão, uma vez que é a base deste processo de ligação.



## 1.1 Difusão no Estado Sólido

Designa-se por difusão o mecanismo de transporte de matéria que no estado sólido envolve movimento atômico. Ocorre em resultado de tornar uma mistura homogênea ou simplesmente corresponder à movimentação espontânea dos átomos ou iões para outras posições de menor energia livre. Do ponto de vista termodinâmico, a difusão elimina os gradientes de energia livre ( $\Delta G$ ). Do ponto de vista atômico, a difusão é o efeito resultante de movimentos atômicos aleatórios [1,2].

Nos sólidos, os átomos oferecem mais resistência a sair das suas posições de equilíbrio. Contudo, devido às vibrações térmicas, alguns desses átomos movem-se aleatoriamente ao longo da rede, “saltando” de posição em posição. Um grande número desses movimentos pode resultar num transporte significativo de material que é descrito pelas leis de Fick, na forma de equações diferenciais, difusão de matéria ou energia num meio no qual inicialmente não existia equilíbrio químico ou térmico. Em situações nas quais existem gradientes de concentração de uma substância, gera-se um fluxo de partículas que tende a homogeneizar a concentração ou a temperatura. Este fluxo é uma consequência estatística do movimento aleatório das partículas, conhecido também como movimento térmico casual das partículas. Assim, os processos físicos de difusão podem ser vistos como processos físicos ou termodinâmicos irreversíveis. Este movimento denomina-se difusão no estado sólido [1,2].

Nos metais a difusão é importante pois a maior parte das reações no estado sólido envolvem movimentos atômicos. A temperatura influencia a difusão, pois com o aumento da temperatura do sistema aumenta a velocidade de difusão. A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é traduzida pela equação de Arrhenius que se segue [1,2]:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Eq.1

em que  $D$  é o Coeficiente de difusão,  $D_0$  é o coeficiente de difusão máximo,  $Q$  é a energia de ativação necessária para a difusão,  $R$  é a constante dos gases perfeitos e  $T$  é a temperatura absoluta [1-3].

Existem diferenças entre os fluxos de difusão e, como tal, a partir de um certo ponto no tempo, observa-se o aparecimento de vazios (ou lacunas) em ambos os materiais. Este efeito foi observado por Kirkendall e é considerado uma prova de que o mecanismo de lacunas ocorre na difusão. A explicação para esta desigualdade prende-se com a grande diferença entre as velocidades de difusão dos diferentes materiais de uma mistura, ocorrendo um elevado fluxo de átomos para um lado deixando uma grande quantidade de lacunas no lado contrário [2,3].

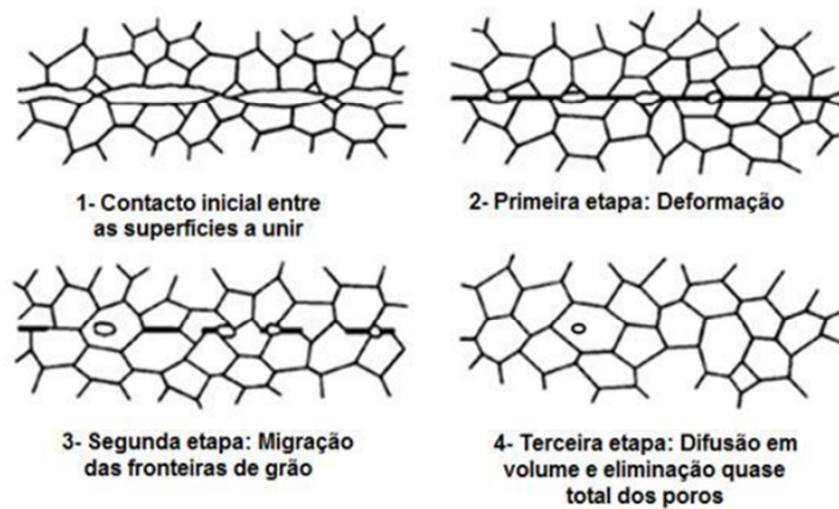
Na secção seguinte será abordado o processo de ligação por difusão no estado sólido.

## **1.2 Processo de Ligação por Difusão no Estado Sólido**

A ligação por difusão no estado sólido é um processo de ligação que decorre a temperaturas de ligação inferiores às temperaturas de fusão dos materiais de base, podendo chegar até aos 70% da temperatura de *liquidus*. A duração do processo pode variar desde alguns minutos até várias horas. Este processo necessita de uma pressão que pode ser de contacto ou chegar a algumas centenas de MPa sem provocar qualquer tipo de deformação nos materiais de base [4].

Este processo de ligação permite obter interfaces com composição química, morfologia e propriedades mecânicas idênticas às dos materiais de base, no caso de ligações similares. Como se trata de um processo que ocorre no estado sólido, problemas associados à soldadura são eliminados. A ligação é promovida por mecanismos de difusão e deformação microscópica [4].

A ligação por difusão no estado sólido inclui três etapas principais, apresentado esquematicamente na figura 1 [4-6].



**Figura 1.** Etapas do processo de ligação por difusão no estado sólido [4].

Durante a etapa inicial (ponto 1 da figura 1) existem pequenos pontos de contacto devido à rugosidade da superfície dos materiais. Com a aplicação de uma carga (ponto 2 da figura 1) estas pequenas áreas de contacto são deformadas, promovendo um maior contacto entre os dois materiais. No final desta primeira fase, a superfície de contacto é plana e com alguns poros. Na segunda fase (ponto 3 da figura 1), os poros são eliminados devido aos mecanismos de difusão (por volume e por fronteira de grão) e por deformação plástica. Na terceira fase (ponto 4 da figura 1) ocorre a migração da fronteira interfacial. Os restantes poros são quase eliminados. A fronteira sofre continuamente difusão e torna-se homogênea de acordo com a microestrutura envolvente [4-6].

Os parâmetros mais importantes neste processo são, a qualidade das superfícies de contacto, a temperatura, o tempo, a pressão e o nível de vácuo/controlo atmosférico. A temperatura tem de ser a mais elevada possível para permitir a difusão, mas a mais baixa possível para obter uma melhor rentabilidade. A ligação é afetada pela qualidade das superfícies a unir e é, portanto, necessária uma boa preparação das superfícies para que estas sejam planas e livres de contaminações. O tempo pode variar entre alguns minutos e horas. Contudo, longos tempos de ligação podem criar problemas, como o aumento de tamanho do grão que resulta numa diminuição da resistência mecânica da junta. A pressão é essencial para criar contacto

entre as superfícies a ligar e promover a difusão. O controlo atmosférico é importante para evitar a oxidação dos materiais a unir [4-6].

As principais vantagens do processo de ligação por difusão no estado sólido são as seguintes [4]:

- Propriedades mecânicas equivalentes às do material de base - as propriedades dos materiais de base não se alteram com o processo, no caso de ligações similares;
- Permite ligações dissimilares de materiais com propriedades térmicas e físicas diversas, de difícil união por outras metodologias;
- Permite a ligação de componentes de alta precisão porque as tolerâncias dimensionais são mantidas.

Por outro lado, o processo compreende também algumas limitações, nomeadamente [4]:

- Necessidade de superfícies com bom acabamento;
- Produção de componentes com grandes dimensões é limitada pelo tamanho dos equipamentos utilizados;
- Temperatura, pressão e tempo de ligação elevados, pondo em causa a viabilidade deste processo para produção em grande escala.

As ligas de titânio, superligas de níquel e aço inoxidável têm sido muito utilizadas na indústria química, nuclear e aeroespacial por apresentarem bom desempenho a altas temperaturas e resistência à corrosão [7,8]. No entanto, é importante o desenvolvimento de processos de ligação de modo a promover ligações similares e dissimilares com sucesso. A soldadura convencional favorece a criação de poros e fraturas e revela problemas associados à oxidação, à variação do coeficiente de expansão térmica e à formação de fases frágeis que podem ser eliminadas quando são utilizados outros processos como a brasagem e a ligação por difusão no estado sólido. A utilização do processo de brasagem tem revelado ser uma boa opção para as ligas à base de titânio evitando problemas associados a soldadura. No entanto, as ligas de brasagem convencionalmente utilizadas para promover ligação com qualidade de ligas à base de titânio são constituídas por prata o que diminui a aplicação a elevadas

temperaturas característica destas ligas. Sendo assim, a ligação por difusão no estado sólido revela-se mais vantajosa para se utilizar para unir estas ligas [9-11].

As condições de processamento e as propriedades mecânicas da ligação por difusão de aluminetos de titânio (TiAl) estão apresentados na tabela 1.

**Tabela 1.** Condições de processamento e propriedades mecânicas da ligação por difusão de aluminetos [11].

Material	Resistência (MPa)		Parâmetros de ligação	Referência
	Ligação	Material de base		
Ti-47Al-4,5 (Cr, Mn, Nb)	373 <sup>#</sup>	430 <sup>#</sup>	1100 °C/20 MPa/180 min	[12]
	453 <sup>#</sup>	475 <sup>#</sup>	TT posterior a 1430 °C/30 min	
Ti-48Al-3,7 (Nb, Cr, C)	388 <sup>#</sup>	1398 <sup>#</sup>	1000 °C/10 MPa/60 min	[13]
	580 <sup>#</sup>	-	TT posterior a 1420 °C/30 min	
Ti-46,5Al-2Cr- 1,5Nb-1V	555*	602*	1000 °C/40 MPa/300 min	[14]

<sup>#</sup>resistência ao corte; \*resistência à tração; TT- Tratamento térmico

Pode-se observar que para que ocorra ligação com sucesso e propriedades mecânicas adequadas é necessário a utilização de condições de processamento (temperatura, tempo e pressão) elevadas e/ou a realização de tratamento térmico posterior à ligação.

A ligação por difusão no estado sólido é um processo que pode também ser aplicada em ligações similares e dissimilares de outros materiais, desde a ligação de superligas até à ligação dissimilar de aço inoxidável a ligas de titânio. Na tabela 2 são apresentadas várias ligações dissimilares por difusão no estado sólido entre ligas de titânio e aço inoxidável e ligações similares de Inconel.

**Tabela 2.** Condições de processamento e propriedades mecânicas de ligações dissimilares de ligas de titânio a aço e ligações similares de Inconel por difusão no estado sólido.

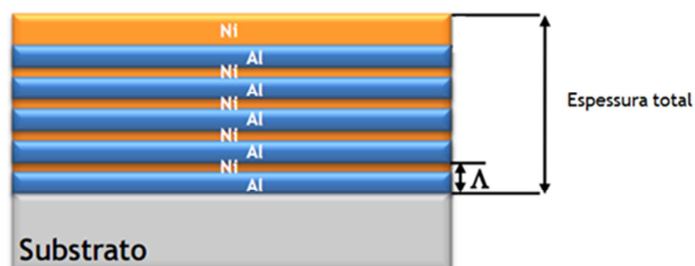
Material	Resistência	Parâmetros de ligação	Referência
<b>Aço inoxidável</b> Ti-0,01C-0,10Fe-6,1Al- 3,9V-0,150-0,16N	519 MPa* 398 MPa <sup>#</sup>	800-950 °C/4 MPa/60 min	[7]
<b>Ti6Al4V</b> <b>Aço inoxidável</b>	139 MPa <sup>#</sup> 194 MPa <sup>#</sup> 173 MPa <sup>#</sup>	650 °C/10 MPa/30 min 750 °C/10 MPa/30 min 800 °C/10 MPa/30 min	[8]
<b>Inconel 617</b>	-	1200 °C/25 MPa/600 min	[15]
<b>Inconel 718</b>	874 MPa*	1000 °C/32 MPa/30 min	[16]

<sup>#</sup>resistência ao corte; \*resistência à tração

Com base nestes trabalhos, pode-se constatar que a ligação por difusão pode ser uma boa opção para unir materiais que são difíceis de unir por outros processos de ligação. No entanto, as condições de processamento para se obter interfaces isentas de defeitos e ligações com boas propriedades mecânicas são muito elevadas e pouco atrativas para implementação do processo a nível industrial. Este processo de ligação pode ser favorecido pelo uso de intercamadas com o objetivo de diminuição das condições de processamento. As intercamadas são selecionadas tendo em conta a afinidade com os materiais de base, de forma a evitar modificações nas composições químicas e microestruturais que prejudiquem as suas propriedades mecânicas. Multicamadas reativas têm sido apontadas para serem usadas como intercamadas nos processos de ligação especialmente na ligação por difusão no estado sólido ou na brasagem. As multicamadas apresentam vantagens em relação às intercamadas convencionais, como filmes finos de titânio e níquel, pois melhoram a difusividade da interface devido ao seu carácter nanométrico e também podem promover uma diminuição das condições de processamento da ligação por difusão, quando utilizadas como fonte de calor localizada devido ao calor libertado durante as reações exotérmicas [4-6]. No próximo capítulo será explorada as características das multicamadas reativas que fazem com que sejam tão atrativas para utilização como intercamadas na ligação por difusão no estado sólido.

### 1.3 Multicamadas Reativas

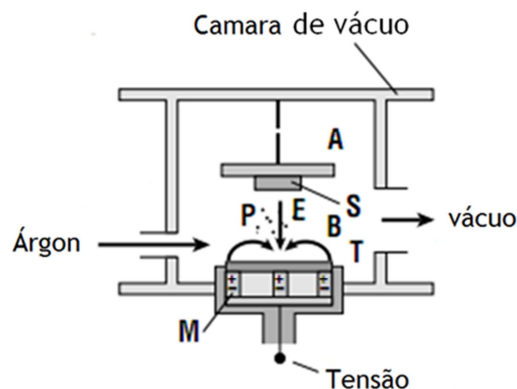
As multicamadas reativas consistem em várias camadas nanométricas alternadas de dois materiais diferentes que reagem entre si libertando calor. São caracterizadas por apresentar um período  $\Lambda$  (somatório da espessura de duas camadas diferentes) que podem variar na ordem de micrómetros a nanómetros [4]. Na figura 2 pode observar-se um esquema de uma multicamada de Ni/Al.



**Figura 2.** Esquema de multicamada Ni/Al com identificação do período e da espessura total. Adaptado de [4].

As multicamadas reativas podem ser produzidas através de técnicas de deposição física em fase de vapor (PVD). Dentro das técnicas de PVD existe a pulverização catódica. O sistema de pulverização catódica implica a existência de um cátodo (alvo), um ânodo (substrato) e um gás inerte (geralmente árgon). Aplica-se uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo que vai criar um campo elétrico e os eletrões vão interagir com o árgon, ionizando-o. O gás ionizado de  $\text{Ar}^+$  é acelerado contra o alvo devido à diferença de potencial. Os iões  $\text{Ar}^+$ , os eletrões resultantes da ionização do gás e os átomos arrancados constituem o plasma. Os choques resultantes fazem com que o alvo perca material, que depois é aleatoriamente depositado no substrato [17,18].

Para se obter uma maior taxa de deposição é necessário um maior fluxo de iões a colidir com o alvo. Pode atingir-se isso aumentando a pressão do árgon, o que, no entanto, reduz o livre percurso médio dos eletrões. Existe uma forma de resolver este problema utilizando um campo magnético, e é aqui que entra a pulverização catódica magnetron (ver figura 3) [17].



**Figura 3.** Esquema do processo de pulverização catódica em magnetron. M representa um ímã, P o plasma, E o campo elétrico, B o campo magnético, T o alvo, S o substrato e A o ânodo. Adaptado de [17].

Com a aplicação de um campo magnético, os eletrões irão acompanhar uma trajetória helicoidal dos campos magnético e elétrico aumentando o seu livre percurso médio, o que leva a uma maior probabilidade de um eletrão encontrar um átomo de árgon, reagir e formar um ião de árgon, resultando num plasma de alta densidade [17].

No processo de pulverização catódica em magnetron os átomos ejetados vão sofrer muitas colisões antes de chegar à superfície do substrato. Assim que chegam, os átomos vão-se difundir ao longo da superfície até formarem núcleos de tamanho crítico. Com a formação destes núcleos, estes capturam mais átomos, formando “ilhas”. Estas “ilhas” vão unir-se formando um filme fino homogéneo. A morfologia dos filmes depositados tem sido descrita por um modelo que foi inicialmente projetado por Movchan e Demchishin e mais tarde modificado por Thornton. Na figura 4 observa-se um esquema de diferentes regiões do filme em função da temperatura do substrato e da energia dos iões incidentes [17].



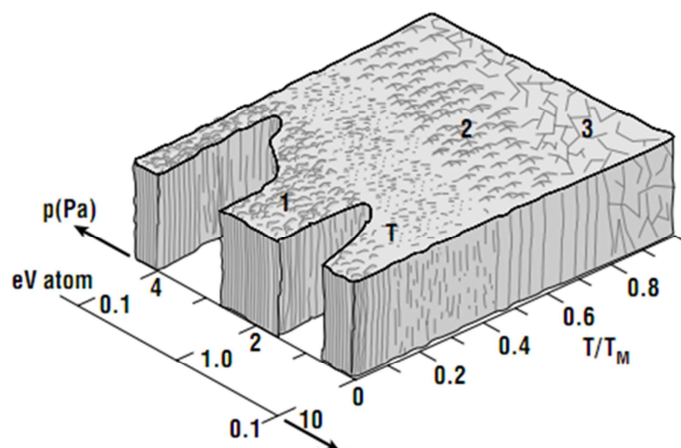


Figura 4. Modelo de Thornton [17].

A zona 1 da figura 4 corresponde à zona com baixa temperatura e baixa energia iônica, dificultando os movimentos atômicos no substrato, tornando o filme amorfo, com porosidades e, conseqüentemente, com baixa densidade. A zona 2 apresenta grãos colunares que crescem verticalmente a partir da superfície. A zona 3 apresenta grãos de grande dimensão. A superfície dos filmes da zona 2 e 3 é moderadamente rugosa. De forma geral, as multicamadas apresentam uma morfologia chamada de “zona T” descrita pelo modelo de Thornton. A “zona T” é composta por pequenos grãos equiaxiais e apresenta uma superfície lisa. O estudo realizado por Noro *et al.* [19] revela que a morfologia do tipo T é bastante compacta, mas com a diminuição do período da multicamada existe uma tendência para a formação de uma estrutura colunar [19-21].

A morfologia da multicamada pode ser por vezes em forma de “onda”, diretamente causada pelo crescimento pseudo-colunar, típico dos finos filmes preparados por pulverização catódica em modo magnetron [20].

O tamanho de grão pode ser controlado através do período das multicamadas. Quanto maior o período, maior o tamanho de grão. O tamanho de grão é limitado pela espessura individual de cada camada do filme. Portanto, ajustando os parâmetros de deposição é possível controlar o tamanho de grão dos filmes [21].

### 1.3.1 Evolução das multicamadas reativas com a temperatura

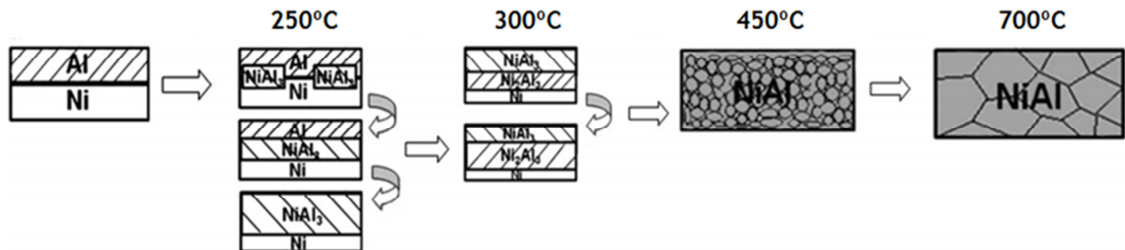
As multicamadas reativas são de enorme interesse devido às reações exotérmicas características. Estas reações são fortemente influenciadas pelo sistema multicamada, pela composição química, pelo período de modulação e pela ocorrência ou não de interdifusão durante a deposição. A influência destas variáveis nas reações exotérmicas de diferentes sistemas metálicos é essencial para a seleção do sistema de multicamadas mais serem promissoras para utilizadas na ligação por difusão no estado sólido. Vários trabalhos têm sido realizados neste sentido. As multicamadas de Ni/Al são as referidas como sendo umas das mais exotérmicas. No entanto, outras multicamadas menos reativas também têm sido utilizadas com sucesso para assistir a ligação por difusão no estado sólido de ligas à base de titânio. Neste trabalho os sistemas de estudo são as multicamadas de Ni/Al e de Ni/Ti e como tal seguidamente será apresentada a evolução com a temperatura para estes dois sistemas.

#### 1.3.1.1 Multicamadas de Ni/Al

As multicamadas de Ni/Al apresentam um excelente compromisso entre entalpia de reação e custo. Devido a este facto, o sistema Ni/Al apresenta um enorme potencial para ser usado para assistir o processo de ligação. No entanto, antes da sua utilização, uma caracterização prévia deve ser sempre efetuada. Embora haja muitos estudos sobre o assunto, ainda não há consenso quanto à primeira fase que se forma. De facto, existem estudos que apontam  $\text{NiAl}_3$  como a primeira fase a formar-se, outros  $\text{Ni}_2\text{Al}_9$  e outros ainda indicam que será a fase NiAl [19]. Tudo depende, no entanto, da sua composição química global e período da multicamada.

Simões *et al.* [22] estudaram a evolução microestrutural de multicamadas de Ni/Al com a temperatura com períodos de 5, 14 e 30 nm e espessura total entre 2 e 2,7  $\mu\text{m}$ . As multicamadas foram analisadas desde a temperatura ambiente até aos 700 °C. A multicamada com período de 30 nm sofre alterações estruturais até aos 450 °C, onde se formam pequenos grãos equiaxiais de NiAl. Para este período, ocorre a formação de  $\text{NiAl}_3$  seguida da formação de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e NiAl. A estrutura em camadas

começa a desaparecer aos 300 °C e continua até aos 450 °C, onde se verifica a fase final (NiAl). Na figura 5 pode observar-se um esquema da microestrutura e fases para multicamadas com 30 nm de período.



**Figura 5.** Esquema da evolução com a temperatura da multicamada com período de 30 nm [22].

Para os períodos de 5 e 14 nm existe apenas a formação de uma única fase o NiAl a 200 e 250 °C, respetivamente. O posterior aumento da temperatura apenas promoveu o crescimento de grão [22].

Outro trabalho, realizado por Ramos *et al.* [20], apresenta um estudo da evolução de multicamadas de Ni/Al com 47-52%at. de Al, com espessura total de 2-2,5 µm e com períodos de 5, 14, 30 e 140 nm. A sequência de formação de fases observada está representada na tabela 3.

**Tabela 3.** Sequência de fases para cada período das multicamadas de Ni/Al [20].

Período	Sequência de fases
5 nm	Al+Ni $\longrightarrow$ Al+Ni + NiAl $\longrightarrow$ NiAl
14 nm	Al+Ni $\longrightarrow$ Al+Ni + NiAl $\longrightarrow$ NiAl
30 nm	Al+Ni $\longrightarrow$ Ni+NiAl <sub>3</sub> $\longrightarrow$ Ni+NiAl <sub>3</sub> + NiAl $\longrightarrow$ NiAl
140 nm	Al+Ni $\longrightarrow$ Al+Ni+NiAl <sub>3</sub> $\longrightarrow$ NiAl <sub>3</sub> +Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> +Ni $\longrightarrow$ Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> +NiAl+Ni $\longrightarrow$ NiAl

No trabalho de Simões *et al.* [23] foi estudada a multicamada com período de 14 nm com 2-2,7 µm e com 47-52%at. de Al. Com recurso a análises de alta resolução em microscopia electrónica de transmissão associada a transformação rápida de fourier (FFT) foi possível detetar na amostra depositada, à temperatura ambiente, a fase de NiAl para além das fases Ni e Al. Ou seja, durante a deposição ocorre reação entre as camadas e há a formação de NiAl em zonas localizadas na interface das camadas. A

evolução estrutural desta multicamada revela que houve transformação a 450 °C com a formação de NiAl.

O fenómeno de interdifusão, reação entre camadas durante a deposição, é responsável pela redução de energia libertada durante a reação das multicamadas, chegando a haver uma redução de cerca de 50% da energia libertada, porque multicamadas com períodos pequenos apresentam um volume de região interfacial elevado, no entanto em multicamadas de período superior, essa região interfacial já não é tão significativa [19,20]. Contudo, em multicamadas com períodos elevados (acima de 30 nm) a libertação de energia é mais baixa devido à formação de fases intermédias indesejáveis [20].

Grande parte dos autores referem, que para composições químicas globais aproximadamente equiatómica, a última fase a ser formada é NiAl, independentemente do período da multicamada. Porém Cao *et al.* [24] detetaram outra fase final do sistema de Ni-Al. Os autores estudaram, em câmara de vácuo, multicamadas de Ni/Al com espessuras totais de 20-30 µm e com uma espessura individual de Ni de 500 nm e 350 nm para o Al, ou seja, a composição global não era equiatómica. Identificaram duas reações exotérmicas, a 280 e 396 °C, as fases obtidas por difracção de raios-X (XRD) que estão representadas na tabela 4. Os autores referem que o teor de Ni foi superior ao de Al, e que este excesso de Ni reagiu com NiAl para formar Ni<sub>3</sub>Al [24].

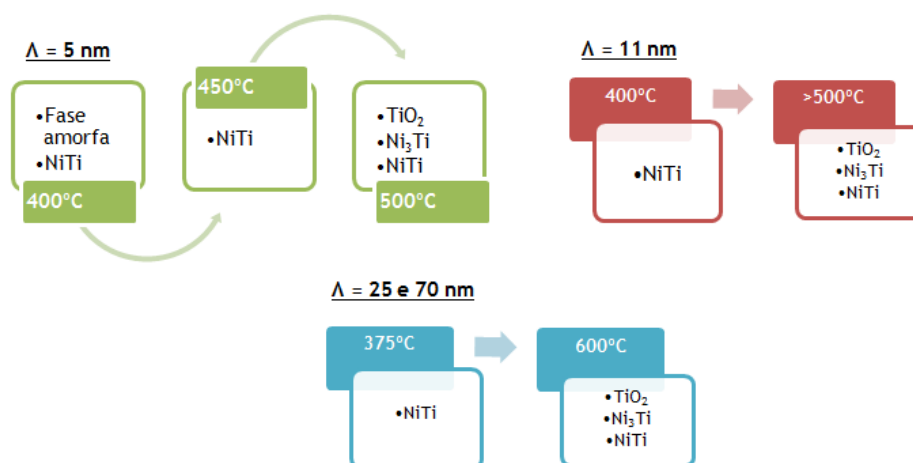
**Tabela 4.** Temperaturas de reação e respetivas fases das multicamadas de Ni/Al com uma composição química rica em Níquel.

Temperatura	Fases
280 °C	NiAl <sub>3</sub> + Ni + Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
396 °C	NiAl + Ni <sub>3</sub> Al

### 1.3.1.2 Multicamadas de Ni/Ti

As multicamadas de Ni/Ti são consideradas menos exotérmicas do que as multicamadas de Ni/Al. No entanto, estas multicamadas têm demonstrado potencial para assistir a ligação de alguns componentes. O sistema Ni-Ti é considerado um exemplo na demonstração da reação de amorfização no estado sólido, ou seja, apresenta uma elevada libertação de energia de Gibbs e uma difusão invulgarmente rápida de um dos constituintes [25].

No trabalho realizado por Cavaleiro *et al.* [25] foram analisadas multicamadas de Ni/Ti depositadas sobre aço inoxidável com períodos de 5 até 70 nm, com uma espessura de 2  $\mu\text{m}$  e com uma composição equiatômica (49,4-50,4%at. Ni). Nestas multicamadas a formação de fases associadas às reações exotérmicas são independentes do período de multicamada. Ou seja, para todos os períodos a sequência de fases é igual excepto para o período de 5 nm que apresenta uma fase amorfa logo após a deposição. Na figura 6 são apresentados esquemas representando a evolução estrutural das multicamadas com a temperatura.



**Figura 6.** Esquema da sequência de fases resultante do aumento de temperatura de multicamadas Ni/Ti de diferentes períodos depositadas sobre substrato de aço inoxidável.

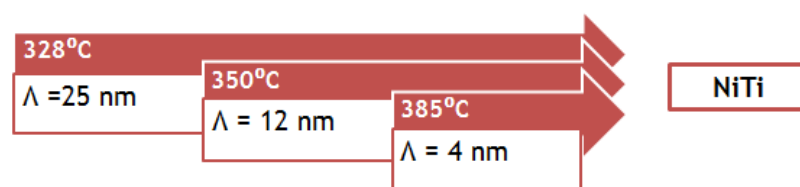
Cho *et al.* [26] analisaram multicamadas com 3  $\mu\text{m}$  de espessura total. As análises de difração de raios-X (XRD) demonstram que as multicamadas depositadas estão cristalinas, no entanto, nas imagens de microscopia eletrónica de transmissão (TEM) é possível observar camadas de Ti e de Ni com 17 e 7 nm e entre elas uma

camada amorfa com 3 nm de espessura. Este resultado indica que uma camada amorfa foi formada a cada interface durante a deposição. Na tabela 5 encontra-se a evolução térmica destas multicamadas e a formação das fases. Aos 348 °C a camada amorfa expandiu devido à difusão do Ni no Ti e há uma reação de amorfização no estado sólido. Com o aumento da temperatura, a estrutura evolui para formar NiTi e, como existe Ti residual, em seguida forma-se NiTi<sub>2</sub> [26].

**Tabela 5.** Identificação de fases e as respectivas temperaturas de formação em multicamadas Ni/Ti [26].

Temperatura (°C)	Fases
348	Amorfização no estado sólido
407	NiTi
428	NiTi <sub>2</sub>

Cavaleiro *et al.* [27,28] estudaram multicamadas de Ni/Ti depositadas sobre Ti6Al4V e NiTi com espessura total de 2-2,5 µm e com períodos de 4, 12 e 25 nm, com uma estequiometria de 51-54%at. Ti. Durante a deposição ocorreu interdifusão, ou seja, existe algum Ni difundido na camada de Ti e vice-versa [27]. Esta é mais predominante com a diminuição do período. Também foi possível detetar camadas amorfas formadas entre as interfaces das camadas de Ni e Ti para multicamadas de 4 nm de período. A evolução estrutural com a temperatura das multicamadas revela que para qualquer período existe a formação da fase NiTi (figura 7) e que com o aumento da temperatura forma-se NiTi<sub>2</sub>. Os átomos de Ni são muito móveis e difundem para a matriz de Ti do substrato, favorecendo a formação de NiTi<sub>2</sub>.



**Figura 7.** Esquema da evolução da temperatura em relação ao período.

Com a diminuição do período maior é a temperatura necessária para a reação da formação de NiTi ocorrer. Este resultado indica que períodos pequenos levam à

formação de uma estrutura amorfa após deposição, esta exige uma maior energia de ativação para a difusão e, por conseguinte, uma maior temperatura para a reação ocorrer [27].

Com o aumento da temperatura é possível identificar a cerca de 500°C a fase  $\text{NiTi}_2$  para todos os períodos. No final obtém-se  $\text{NiTi}$  (fase principal) e  $\text{NiTi}_2$  [27, 28]. Na tabela 6 é possível verificar a sequência de formação de fases.

Com base nestes trabalhos pode-se afirmar que o substrato é um fator importante no que se refere à fase presente a elevadas temperaturas. Quando as multicamadas são depositadas sobre substratos com titânio, estes difundem-se a elevadas temperaturas e evita a formação do óxido de  $\text{TiO}_2$  [28].

**Tabela 6.** Períodos e as correspondentes fases referentes à evolução térmica das multicamadas [27,28].

Período	Sequência de fases
4, 12 e 25 nm	$\text{Ni}+\text{Ti} \longrightarrow \text{NiTi} \longrightarrow \text{NiTi} + \text{NiTi}_2$

Apesar de não ser um sistema com maior libertação de calor, a utilização destas multicamadas pode ser utilizada para assistir a ligação de ligas de  $\text{NiTi}$  evitando descontinuidades químicas e também apresenta vantagens para unir ligas à base de titânio pois é possível obter ligação sem formação do óxido [28].

No capítulo seguinte serão apresentados os resultados já obtidos na ligação por difusão no estado sólido com multicamadas reativas de  $\text{Ni}/\text{Al}$  e  $\text{Ni}/\text{Ti}$ .

## 1.4 Ligação por Difusão no Estado Sólido com Multicamadas

Como já foi referido, as multicamadas reativas podem ser utilizadas para diminuir as condições de processamento na ligação por difusão de alguns materiais. Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados já obtidos na ligação por difusão assistida por multicamadas reativas.

### 1.4.1 Multicamadas de Ni/Al

Devido ao ser caráter exotérmico, as multicamadas de Ni/Al foram as primeiras a serem utilizadas para unir materiais. Nos últimos anos, vários trabalhos têm sido desenvolvidos na utilização com sucesso de multicamadas de Ni/Al na ligação similar e dissimilar de aluminetos de titânio. Na tabela 7 encontra-se um resumo de ligações que já foram realizadas com recurso a multicamadas de Ni/Al.

**Tabela 7.** Condições de processamento e propriedades mecânicas das ligações similares e dissimilares com recurso a multicamadas de Ni/Al.

Material	Resistência ao corte (MPa)	Parâmetros de ligação (Temp/Pressão/tempo/Λ)	Referência
TiAl - TiAl	313	900 °C/5 MPa/60 min/14 nm	[29]
Inconel - TiAl	-	800 °C/50 MPa/60 min/14 nm	[30]
TiAl - AISI 310	144	800 °C/50 MPa/60 min/14 nm	[31]

Com base nestes dados é possível verificar que as condições de processamento são inferiores às condições do processo de ligação por difusão no estado sólido sem o uso de multicamadas, nomeadamente, a temperatura e o tempo de estágio.



### 1.4.2 Multicamadas de Ni/Ti

As multicamada de Ni/Ti têm vindo a ser desenvolvidas para a aplicação na ligação por difusão no estado sólido de ligas de titânio e, principalmente, para a ligação similar ou dissimilar de NiTi para evitar disrupção na microestrutura dos materiais de base. Embora seja uma multicamada de menor libertação de calor que a multicamada de Ni/Al, tem sido aplicada com sucesso. Na tabela 8 encontra-se um resumo de ligações que já foram realizadas com recurso a multicamadas de Ni/Ti.

**Tabela 8.** Condições de processamento e propriedades mecânicas das ligações similares e dissimilares com recurso a multicamadas de Ni/Ti.

Material	Resistência ao corte (MPa)	Parâmetros de ligação (Temp/Pressão/tempo/Λ)	Referência
NiTi - Ti6Al4V	-	700 °C/10 MPa/30 min/12 nm 700 °C/10 MPa/30 min/25 nm	[32]
NiTi - Ti6Al4V	-	750 °C/10 MPa/60 min/11 nm 800 °C/10 MPa/60 min/11 nm	[33]
NiTi - Ti6Al4V	-	800 °C/50 MPa/60 min/11 nm	[6]
TiAl - AISI 310	225	800 °C/10 MPa/60 min/30 nm	[34]

O objectivo deste trabalho consiste na caracterização das reações exotérmicas das multicamadas reativas para perceber quais as características e parâmetros mais vantajosos para a aplicação na ligação por difusão no estado sólido e na obtenção de ligações sãs entre ligas de TiAl, Inconel e Aço Inoxidável em condições de temperatura, pressão e tempo inferiores às utilizadas no processo convencional.

## **2. Materiais e Procedimento experimental**

O objetivo desta dissertação consiste na caracterização de multicamadas Ni/Al e Ni/Ti e a sua aplicação na ligação por difusão de ligas TiAl, Inconel e aço inoxidável. Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados para a caracterização microestrutural e química, das ligações e das multicamadas.

### **2.1 Materiais**

#### **2.1.1 Produção das multicamadas**

Neste trabalho foram caracterizados dois sistemas de multicamadas Ni/Al e Ni/Ti, fornecidas pelo Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC), produzidas por pulverização catódica magnetron em atmosfera não reativa, em corrente contínua (dc) a partir de um alvo metálico puro (Al ou Ti) e um alvo de Ni com 7% em peso de vanádio para que o alvo seja não magnético, de modo a tornar o processo de deposição mais estável. As potências aplicadas a cada um dos alvos são ajustadas de modo a obter uma composição química global aproximadamente equiatômica. Os substratos (silício, vidro, materiais de base) a rodar passam alternadamente em frente a cada um dos alvos dando origem a camadas alternadas de Ni e Me (Me = Al ou Ti). Assim, variando a velocidade de rotação é possível variar o tempo que os substratos estão em frente a cada um dos alvos o que determina as espessuras individuais de Ni e Me, e consequentemente o período. A espessura total é determinada pelo tempo de deposição.

As multicamadas de Ni/Al já foram alvo de vários estudos que demonstraram a necessidade de melhorar o processo de deposição de modo a promover a produção de multicamadas mais reativas [22]. A produção de multicamadas de Ni/Al mais reativas pode ser conseguida se durante a deposição for possível evitar ou reduzir a reação entre as camadas de Ni e Al. Neste contexto, neste trabalho foram utilizadas multicamadas de Ni/Al produzidas com a variação de alguns parâmetros de deposição de modo a diminuir a reação entre as camadas de Ni e Al durante a deposição. Para

além da velocidade de rotação dos substratos, os parâmetros de deposição que foram variados foram a polarização do substrato, a utilização ou não do canhão de íons durante a deposição e o tempo de deposição. O uso do canhão de íons durante a deposição promove o bombardeamento dos filmes em crescimento.

Na tabela 9, é possível observar alguns dos parâmetros utilizados na deposição, assim como a espessura total e o período.

**Tabela 9.** Condições de deposição das multicamadas de Ni/Al e a respetiva espessura e período.

Multicamadas Ni/Al				
Espessura (μm)	Período (nm)	Polarização do substrato (V)	Canhão de íons durante deposição	Tempo de deposição
2,6	25	-40	Desligado	31 min
2,9	45	-40	Desligado	32 min
2,7	25	-80	Desligado	31 min
2,4	25	-40	Ligado	32 min
5,0	25	-40	Desligado	60 min

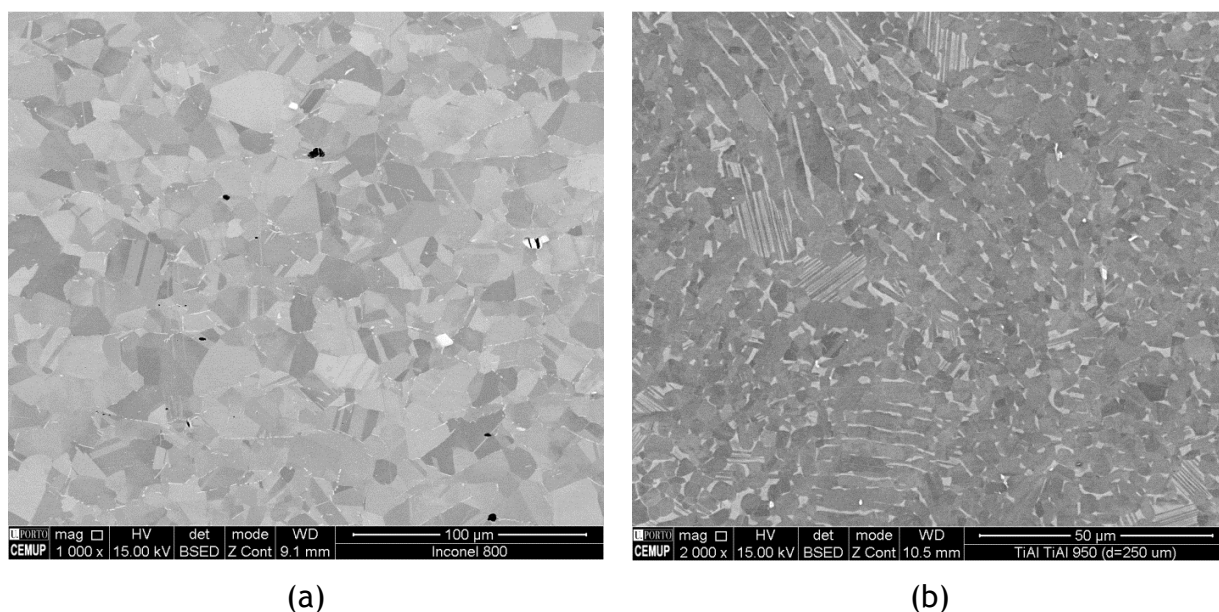
No caso das multicamadas de Ni/Ti, apenas foram variados a velocidade de rotação dos substratos. As multicamadas foram depositadas com uma polarização de substrato constante (-40V). Estas multicamadas também foram produzidas com uma composição equiatômica. Na tabela 10 são apresentados a espessura total e o período de cada amostra.

**Tabela 10.** Espessuras e períodos utilizados nas multicamadas de Ni/Ti.

Multicamadas Ni/Ti	
Espessura (μm)	Período (nm)
5,5	60
5,9	30

### 2.1.2 Materiais de base

Neste trabalho os materiais de base para unir foram uma superliga à base de Ni (Inconel 718), aluminetos de titânio (TiAl) e aço inoxidável austenítico (AISI 310). Na figura 8 ilustra a microestrutura do Inconel 718 e do TiAl.



**Figura 8.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das microestruturas de Inconel em (a) e TiAl em (b).

A superliga de Ni (Inconel 718) apresenta uma estrutura de grão equiaxiais com algumas maclas e com precipitados homogeneamente dispersos nas fronteiras de grão. O TiAl apresenta uma estrutura duplex, com grãos  $\gamma$  e grãos constituídos por lamelas de  $\alpha_2$  e  $\gamma$ . Na tabela 11 encontram-se as composições químicas das ligas usadas neste trabalho.

**Tabela 11.** Composição química (% atômica) das ligas de TiAl, Inconel 718 e Aço inoxidável (AISI 310).

Composição química (% atômica)								
	Al	Ti	Nb	Cr	Ni	Fe	C	Mo
TiAl	45,0	50,0	5,0	-	-	-	-	-
AISI310	-	-	-	25,0	20,0	54,7	0,25	-
Inconel 718	2,2	1,5	3,5	19,5	53,0	18,3	-	2,0

As multicamadas depositadas sobre os materiais de base para posteriormente serem ligados, foram fornecidas pelo Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC). Estas multicamadas foram escolhidas de acordo com a literatura e não pela caracterização realizada neste trabalho das multicamadas das tabelas 9 e 10. Na tabela 12 estão representados os materiais de base e as respetivas multicamadas.

**Tabela 12.** Materiais de base com as respetivas multicamadas.

<b>Materiais de base</b>	<b>Multicamada - Período</b>
AISI 310	Ni/Ti - 30 nm
TiAl	
Inconel 718	Ni/Al - 14 nm
	Ni/Al - 5 nm

## 2.2 Caracterização microestrutural das multicamadas

Uma vez que este trabalho é centrado na utilização de multicamadas reativas para assistir processos de união, o estudo e caracterização das reações exotérmicas é fundamental. A evolução microestrutural e a formação de fases com a temperatura das multicamadas foram executadas através de ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise da microestrutura em SEM e determinação das fases por difracção de raios-X (XRD). Para o efeito, os filmes multicamada foram depositados sobre vidro, de modo a serem posteriormente destacados do substrato. Os ensaios de DSC foram realizados num equipamento Setaram - labsys TG DTA/DSC. Neste trabalho foram utilizados cadinhos de alumina tendo sido utilizado um cadinho vazio como referência. As amostras foram pesadas até um máximo de 2,5 mg para a realização do ensaio. As amostras foram ensaiadas numa atmosfera de árgon, submetidas a um aquecimento até 1000 °C, com uma velocidade de 10 e 40 °C/min, seguido de um arrefecimento a 40 °C/min. As amostras tratadas foram observadas em SEM e foram

realizados ensaios de XRD para valores do ângulo  $2\theta$ , de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , usando radiação de CuK. O equipamento de raios X utilizado é da marca Philips, modelo X-Pert.

A caracterização microestrutural e análise química das multicamadas foi realizada no equipamento de SEM (FEI Quanta 400F, Edax) equipado com espectrômetro de dispersão de energia (EDS) com feixe de elétrons de 15KeV.

### 2.3 Processamento das ligações por difusão no estado sólido

As ligações foram realizadas num forno vertical de radiação de infravermelhos montado numa máquina de ensaios mecânicos. O equipamento possui dois punções de molibdénio, através dos quais a pressão é aplicada, e um tubo de quartzo com um sistema de vácuo acoplado, que permitiu realizar todas as ligações em vácuo com uma pressão melhor que  $10^{-2}$ mbar. A taxa de aquecimento e arrefecimento utilizada foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Na figura 9, pode-se observar o esquema do processo de ligação realizado.

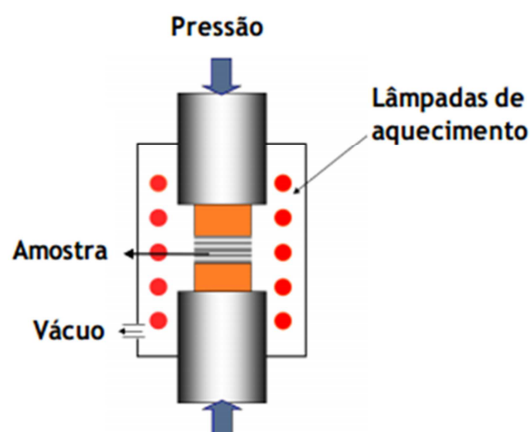


Figura 9. Esquema do processo de ligação [4].

As ligações foram realizadas em diferentes condições para testar temperaturas e tempos inferiores aos usados na ligação por difusão no estado sólido sem o uso de multicamadas. Estas condições de processamento podem ser verificadas na tabela 13.

**Tabela 13.** Condições de processamento das ligações.

Ligações	Condições de processamento	Multicamadas - Período
TiAl - Aço	600 °C/100 MPa/60 min	Ni/Ti - 30 nm
TiAl - Aço	800 °C/25 MPa / 60 min	
TiAl - Aço	700 °C/25 MPa/180 min	
TiAl - TiAl	700 °C/25 MPa/ 180min	
Inconel 718 - Inconel 718	800 °C/25 MPa/60 min	Ni/Al - 5 nm
Inconel 718 - Inconel 718	700 °C/10 MPa/ 60min	Ni/Al - 14 nm

## 2.4 Caracterização das interfaces obtidas por ligações por difusão com multicamadas reativas

As amostras das ligações foram sujeitas a uma preparação metalográfica para evidenciar a microestrutura no SEM e no microscópio ótico (MO). O polimento pode-se dividir em duas etapas, desbaste e acabamento. No desbaste foram utilizadas lixas de carboneto de silício até a uma granulometria de 1000 mesh. No acabamento foram utilizadas suspensões de pó de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$  e, por fim suspensão de sílica coloidal de 0,25  $\mu\text{m}$ .

A caracterização microestutural das ligações realizou-se no equipamento de SEM (FEI Quanta 400F, Edax), acoplado com EDS e difração de electrões retrodifundidos (EBSD) com feixe de electrões de 15KeV. O volume de interação foi estimado através de simulações das trajetórias dos electrões aplicando a teoria de Monte Carlo usando o *software* Casino.

A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de microdureza Vickers utilizando uma carga de 10 g, correspondente a HV 0,01, num equipamento da marca Struers. Foram realizados perfis de dureza com o objetivo de analisar a evolução das propriedades mecânicas ao longo do material base e interface.

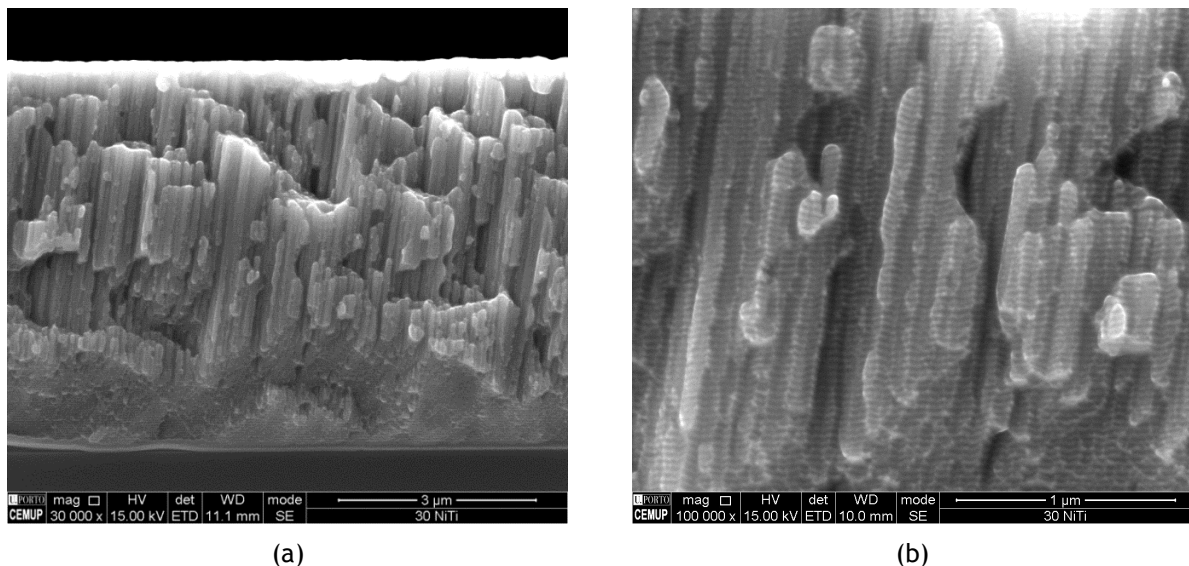
### 3. Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização das multicamadas e das ligações por difusão no estado sólido com multicamada realizadas ao longo deste trabalho. Este capítulo será dividido em duas partes. Na primeira será discutida e apresentada a caracterização das multicamadas e na segunda serão discutidas e apresentadas as ligações por difusão no estado sólido com multicamadas.

#### 3.1 Evolução Estrutural das Multicamadas com a Temperatura

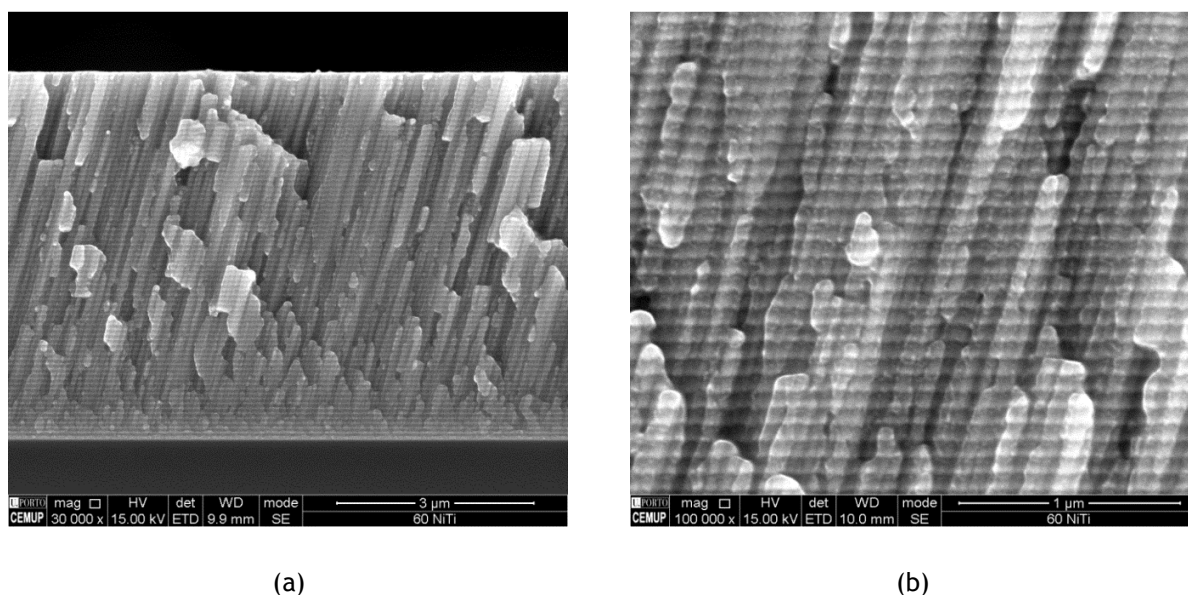
##### 3.1.1 Multicamadas de Ni/Ti

As multicamadas de Ni/Ti foram produzidas com espessuras selecionadas de modo a se obter uma composição química aproximadamente equiatômica. A caracterização microestrutural das amostras após deposição foi realizada por SEM. As figuras 10 e 11 apresentam as imagens obtidas em secção transversal de multicamadas com diferentes períodos ( $\Lambda = 60$  nm e 30 nm). Nestas imagens é possível distinguir as camadas Ni (mais claras) e as camadas Ti (mais escuras).



**Figura 10.** Imagem de SEM multicamadas de Ni/Ti com  $\Lambda = 30$  nm (a) e (b) imagem ampliada de elétrons secundários.





**Figura 11.** Imagem de SEM multicamadas de Ni/Ti com  $\Lambda = 60$  nm (a) e (b) imagem ampliada de elétrons secundários.

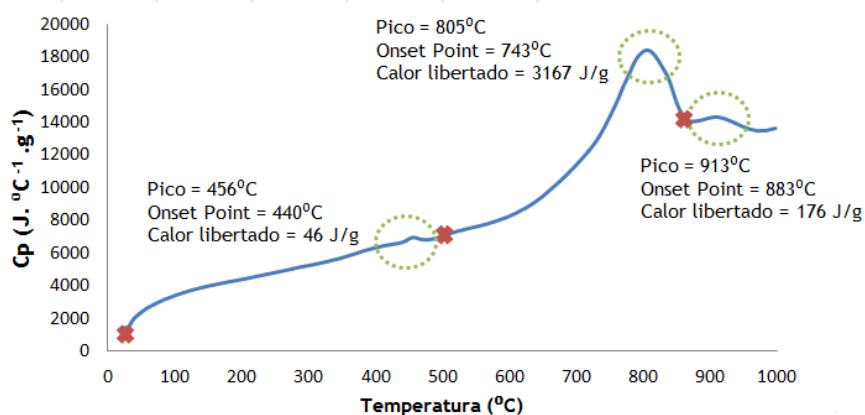
A evolução estrutural com a temperatura das multicamadas durante as reações destas foi realizada através de ensaios de DSC. As diferentes condições ensaiadas encontram-se na tabela 14. Com base nesta tabela é possível constatar que todas as multicamadas apresentam três reações exotérmicas. Para o mesmo período, diferentes velocidades de aquecimento provocam mudanças na temperatura de início da reação (“*onset point temperature*”) das fases. Velocidades mais baixas de aquecimento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) antecipam a formação de fases a uma temperatura mais baixa.

As multicamadas com  $\Lambda=30$  nm de período e  $5,9\text{ }\mu\text{m}$  de espessura testadas por DSC a com uma velocidade de aquecimento de  $10$  e  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e as multicamadas de  $\Lambda=60$  nm de período com uma espessura de  $5,5\text{ }\mu\text{m}$  testadas a uma velocidade de aquecimento de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , que se encontram assinaladas a azul na tabela 14, foram posteriormente analisadas em SEM e por XRD para observação da evolução microestrutural e identificação de fases, respetivamente.

**Tabela 14.** Ensaios de DSC realizados a multicamadas de Ni/Ti com diferentes velocidades de aquecimento e com diferentes períodos.

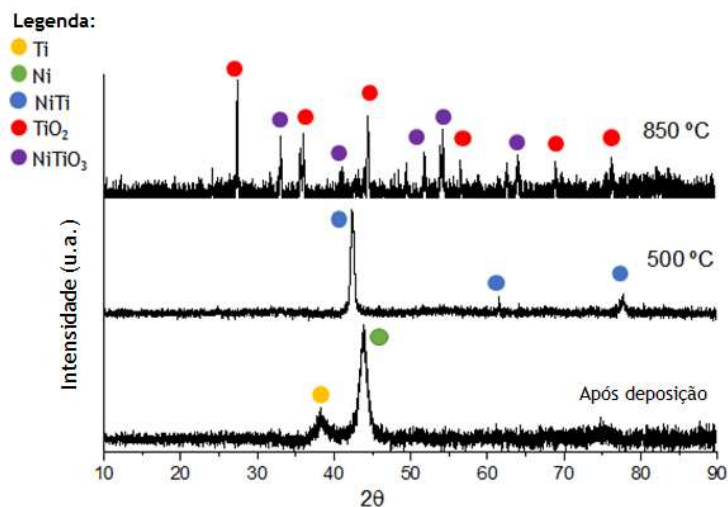
Período	Velocidade de aquecimento	Temperatura de Onset Point (°C)	Temperatura de pico (°C)	Calor libertado (J/g)
60 nm	10 °C/min	428	455	86
		724	767	202
	40 °C/min	439	486	144
		763	825	2940
		913	950	137
30 nm	10 °C/min	414	425	33
		691	747	1340
		835	849	58
	40 °C/min	440	456	46
		743	805	3167
		890	913	176

Na figura 12 analisa-se a curva de DSC para a amostra com 30 nm de período e 5,9 µm de espessura com uma velocidade de 40 °C/min.



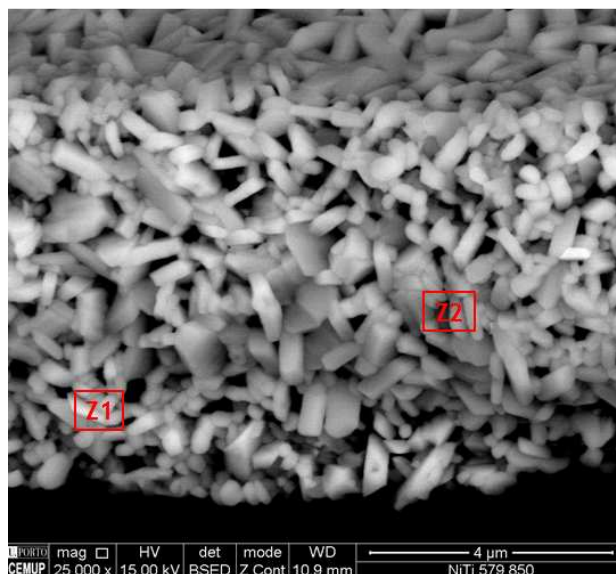
**Figura 12.** Curva de DSC para a multicamada de Ni/Ti com 30 nm de período e 5,9 µm de espessura.

Foram selecionadas temperaturas correspondentes as reações identificadas nas curvas de DSC para das multicamadas para avaliar a formação das fases e evolução microestrutural das multicamadas. Multicamada após deposição e multicamadas tratadas termicamente a 500 e 850 °C, marcados com um “x” na curva de DSC foram analisadas através de ensaios de XRD. Na figura 13 pode-se observar o difratograma de XRD para cada temperatura selecionada.



**Figura 13.** Difratogramas de raios-X da multicamada de Ni/Ti com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9 \mu\text{m}$  de espessura, após tratamento às temperaturas assinaladas na figura 12.

Da análise dos resultados de XRD é possível prever as etapas de formação de fases durante as reações exotérmicas. O difratograma de XRD para a multicamada inicial exibe apenas picos correspondentes ao Ni e Ti. No entanto, durante a deposição deve ocorrer interdifusão em pequena escala, a qual só é possível confirmar através de análises utilizando técnicas de caracterização de alta resolução. Após o tratamento a 500 °C, os picos de Ni e Ti desaparecem e são detetados picos da fase de NiTi. Aumentando a temperatura para 850 °C, as fases  $\text{TiO}_2$  e  $\text{NiTiO}_3$  são detetadas. Devido à formação de um óxido, foi observada a multicamada a 850 °C em SEM como se pode ver pela figura 14.



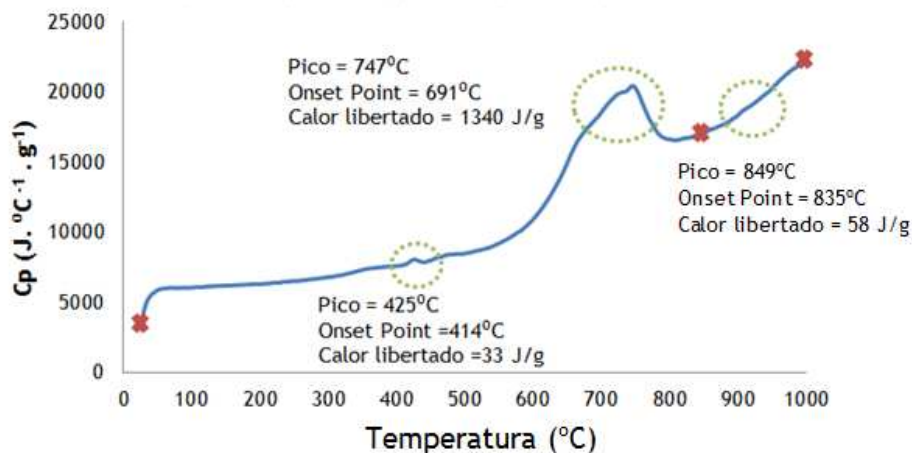
**Figura 14.** Imagem de electrões retrodifundidos em SEM para a multicamada de Ni/Ti com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9\ \mu\text{m}$  de espessura tratada a  $850^\circ\text{C}$  identificação das zonas que foram analisadas em EDS.

Na imagem é possível confirmar que a morfologia típica dos filmes metálicos desapareceu, dando lugar à presença de cristais de óxido. Com o auxílio de EDS foi realizada a análise em duas zonas da multicamada (assinaladas na figura 14) e foram avaliadas as composições químicas apresentadas na tabela 15. Com base nestes resultados, é evidente a oxidação da multicamada.

**Tabela 15.** Composição química (em %at) para duas zonas da multicamada com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9\ \mu\text{m}$  de espessura tratada a  $850^\circ\text{C}$ .

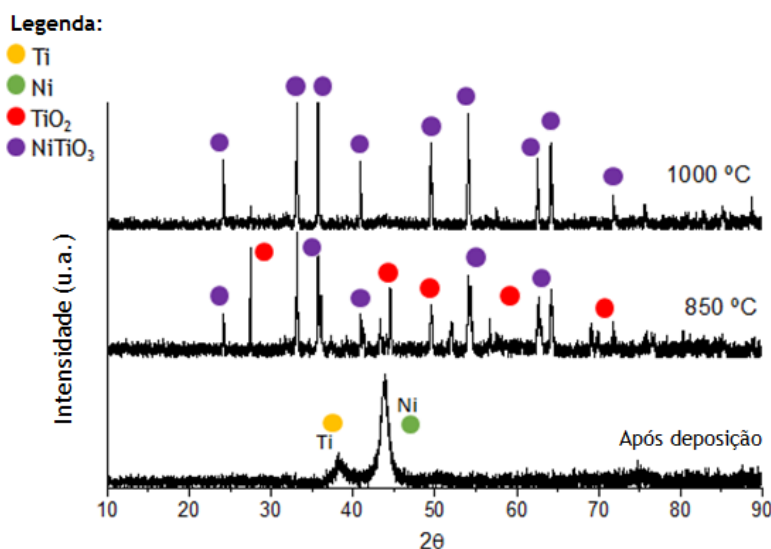
Multicamada a $850^\circ\text{C}$	Ni	Ti	O <sub>2</sub>
Z1	25,7	26,5	47,8
Z2	23,5	21,4	55,1

Na figura 15 observa-se a curva de DSC para a multicamada  $\Lambda=30$  nm e  $5,9\ \mu\text{m}$  de espessura ensaiada a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 15.** Curva de DSC para a multicamada de Ni/Ti com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9 \mu\text{m}$  de espessura com  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Pode-se verificar que, para uma velocidade inferior, os calores libertados são menores e que as reações ocorrem a temperaturas inferiores. Foram realizadas análises através de XRD para a identificação das fases que se formam e na curva de DSC da figura 15 estes tratamentos estão assinalados com um “x” ( $850^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ ). Na figura 16 encontram-se os difratogramas de raios-X da multicamada com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9 \mu\text{m}$  de espessura testada por DSC a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 16.** Difratogramas de raios-X da multicamada com  $\Lambda=30$  nm e  $5,9 \mu\text{m}$  de espessura, após tratamentos às temperaturas assinaladas na figura 15.

O difratograma de XRD para o filme inicial é igual para os dois ensaios, exibe picos correspondentes ao Ni e Ti. Após o tratamento a 850 °C são detetados picos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{NiTiO}_3$ . Para o filme tratado a 1000 °C apenas se deteta o óxido  $\text{NiTiO}_3$ . Esta análise da multicamada com  $\Lambda=30$  nm e 5,9  $\mu\text{m}$  de espessura tratada a 10 °C/min leva a crer, por comparação com os resultados obtidos para 40 °C/min, que a primeira reação (primeiro pico da curva de DSC) assinalada corresponde à formação da fase NiTi. Esta fase apresenta uma libertação de calor inferior à fase homóloga com a taxa de aquecimento superior (40 °C/min).

Em ambas as amostras tratadas a 10 °C/min e a 40 °C/min são identificados os óxidos  $\text{NiTiO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  aos 850 °C. Todos os tratamentos são realizados em vácuo ou atmosfera inerte. No entanto, pode existir a presença de oxigénio residual na câmara sob vácuo e quando os finos filmes são retirados da câmara de deposição pode ocorrer oxidação à superfície dos mesmos. Alguns autores referem que após a deposição das multicamadas foi possível avaliar, a partir da técnica microsonda eletrónica (EPMA), teores de oxigénio nas multicamadas, por exemplo, 3%at. no trabalho de Ramos *et al.* [21] e 1%at. no trabalho de Noro *et al.* [19]. A partir de dada temperatura, sensivelmente 500 °C, existe tendência à formação de um óxido ( $\text{TiO}_2$ ) quando as multicamadas não se encontram em vácuo ou atmosfera inerte, como mencionado anteriormente. Neste caso em particular, existe uma quantidade de oxigénio nas multicamadas depositadas e, quando sofrem um tratamento térmico numa atmosfera inerte, o oxigénio vai reagir com a multicamada quando tiver uma maior mobilidade. Aproximadamente a partir dos 700 °C o oxigénio tem mobilidade suficiente pra se ligar e, como a multicamada já reagiu para formar NiTi, o oxigénio reage com NiTi e com Ti que poderá não ter reagido totalmente, formando  $\text{NiTiO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , respetivamente.

A multicamada com  $\Lambda=60$  nm e 5,5  $\mu\text{m}$  de espessura total foi analisada por XRD após deposição. Na figura 17 encontra-se um difratograma de XRD da multicamada após deposição.

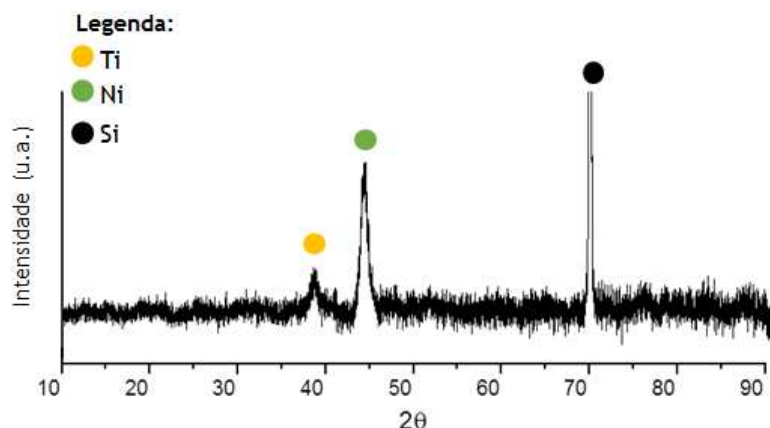


Figura 17. Difratoograma de raios-X da multicamada com  $\Lambda=60$  nm e  $5,5 \mu\text{m}$  de espessura total.

O difratograma de XRD apresenta picos distintos para Ni e Ti, revelando a cristalinidade da amostra em questão. O pico visível a  $70^\circ$  está associado ao porta amostras do equipamento de XRD devido ao tamanho destas multicamadas por vezes o porta amostras emitiu também difração de raios-X. A curva de DSC para a amostra com 60 nm de período e  $5,5 \mu\text{m}$  de espessura total testada com uma velocidade de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  está presente na figura 18 os picos exotérmicos e a liberação de calor correspondente. Encontra-se assinalado com “x” na figura 18 a temperatura à qual a amostra foi observada por SEM.

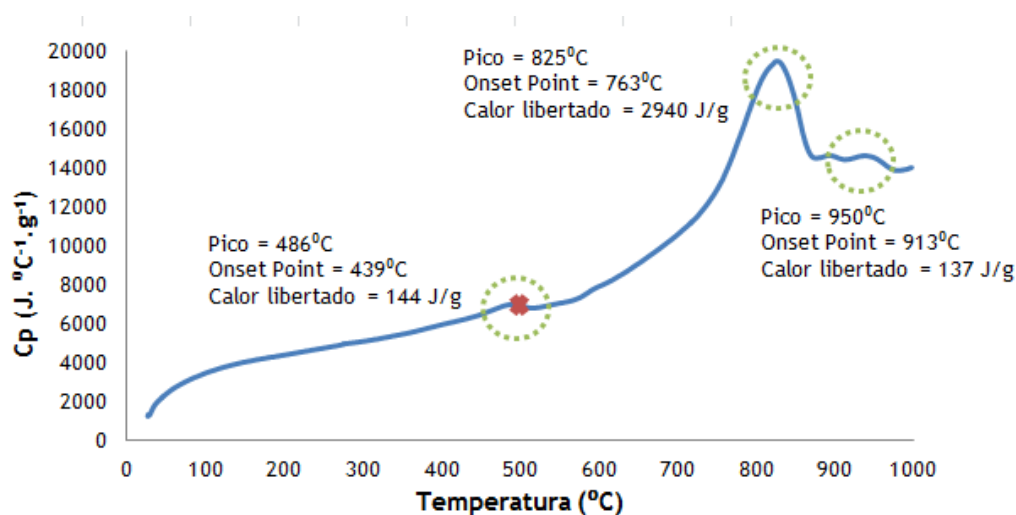
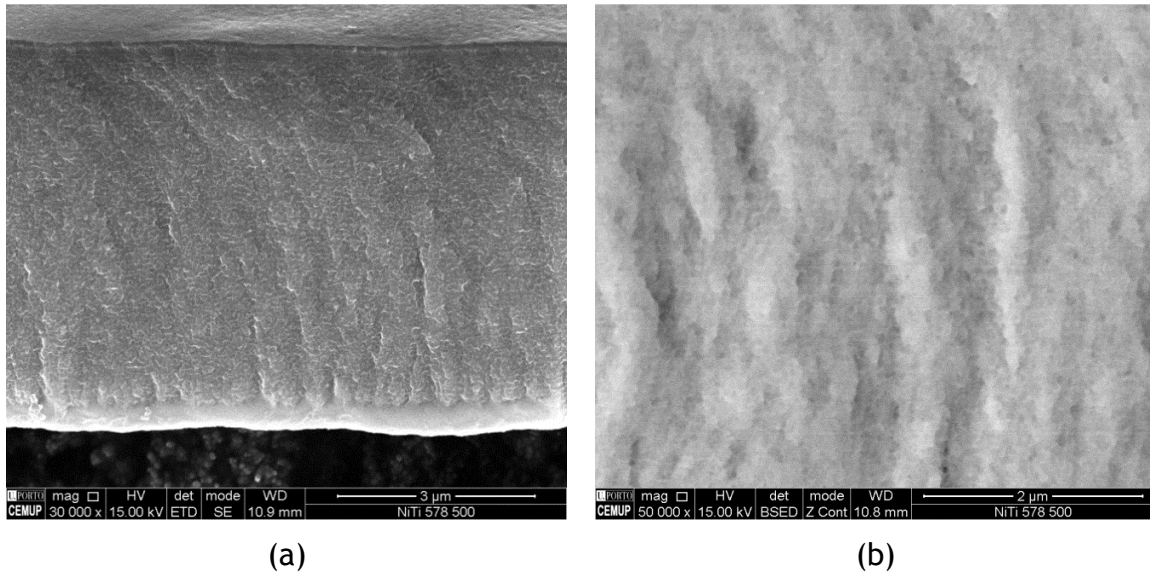


Figura 18. Curva de DSC para a multicamada com  $\Lambda=60$  nm e  $5,5 \mu\text{m}$  de espessura total.

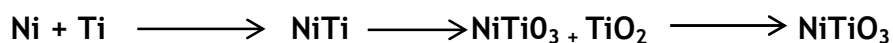
Os resultados são semelhantes aos observados na amostra de 30 nm de período, apresenta igualmente três reações mas a temperaturas ligeiramente inferiores.

Na figura 19 pode-se observar uma imagem da multicamada obtida por SEM a 500 °C. A esta temperatura ainda é possível observar uma estrutura em camadas que está a desaparecer.



**Figura 19.** (a) Imagem de SEM da multicamada com 60 nm de período e 5,5 µm de espessura tratada a 500°C e (b) imagem de elétrons retrodifundidos em SEM com maior ampliação.

A sequência de fases para as multicamadas Ni/Ti analisadas neste trabalho é a seguinte:

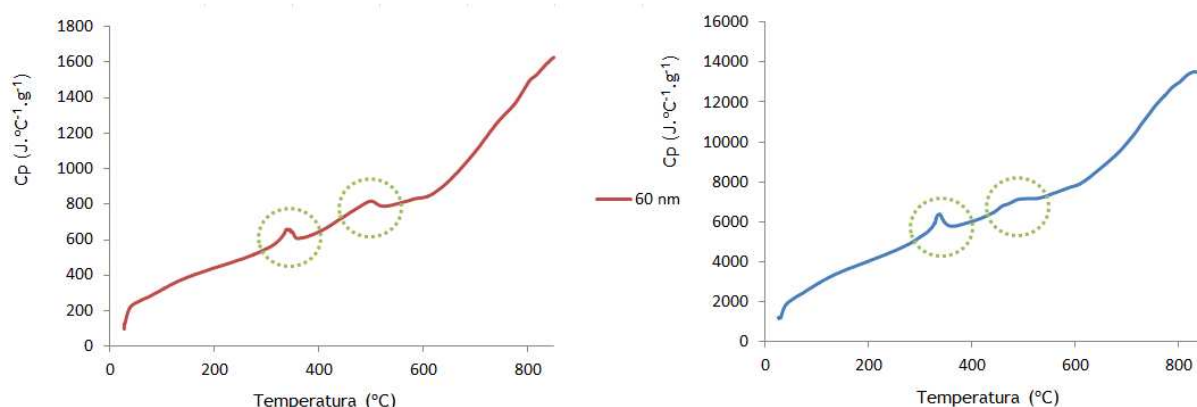


Independentemente do período, a primeira fase a formar é o NiTi até, aproximadamente, aos 500 °C. A partir daqui as multicamadas sem substrato formam óxidos devido à possível contaminação de oxigénio que fica aprisionada na multicamada durante a deposição e devido à oxidação dos filmes quando expostos a uma atmosfera normal.

Para compreender melhor a formação destes óxidos foram analisadas por DSC multicamadas com 30 e 60 nm de período, depositadas sobre substratos de Si. Na tabela 16 pode-se verificar os resultados obtidos para as duas multicamadas testadas com uma taxa de aquecimento de 40 °C/min até 850°C.



As multicamadas sem substrato apresentam, nos ensaios de DSC, três reações exotérmicas referentes às formações de NiTi, e aos óxidos NiTiO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. As multicamadas com substrato apenas apresentam dois picos (ver figura 20). O primeiro pico formado ocorre entre 300 e 400 °C e vai de acordo com os resultados de [28], indicando ser a fase NiTi. O segundo pico ocorre entre 400 a 450 °C o que pode possivelmente indicar ser a fase NiTi<sub>2</sub> ou Ni<sub>3</sub>Ti, dependendo se há Ti ou Ni residual. Até aos 850°C não foi detetado nenhum pico a partir dos 500 °C, temperatura à qual começa a formação de óxidos. Estes resultados demonstram que as multicamadas de Ni/Ti com substrato podem não apresentar a formação de óxidos. O oxigénio que se encontra aprisionado na multicamada, difunde-se para o substrato e desta forma não há a formação de óxido.



**Figura 20.** Curvas de DSC das multicamadas com período de 30 e 60 nm em substratos de Si.

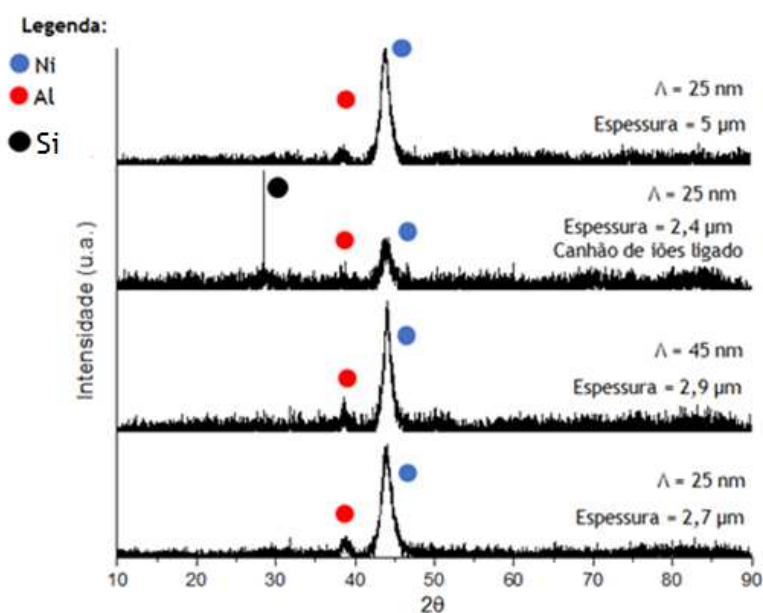
**Tabela 16.** Ensaios de DSC realizados a multicamadas de Ni/Ti com substratos.

Período	Temperatura de Onset Point (°C)	Temperatura de Pico (°C)
60 nm	324	338
	420	495
30 nm	322	337
	441	486

### 3.1.2 Multicamadas de Ni/Al

As multicamadas de Ni/Al foram igualmente produzidas também com espessuras de camadas calculadas para se obter uma composição química equiatômica. A caracterização microestrutural das amostras após deposição foi realizada por SEM e a caracterização das fases por XRD.

Na figura 21, são apresentadas os difratogramas de XRD das multicamadas de Ni/Al após a deposição.



**Figura 21** Difratoograma de raios-X das multicamadas logo após a deposição produzidas com diferentes períodos.

No difratograma de raios-X da figura 21 é possível observar que todas as multicamadas apresentam picos de Ni e Al. O pico correspondente ao Si é correspondente ao porta amostras do equipamento de XRD.

Na tabela 17 estão sumariados os resultados de DSC para as diferentes multicamadas e velocidades de aquecimento. As multicamadas variam entre 25 e 45 nm de período e apresentam uma espessura total entre 2,4 a 2,9  $\mu\text{m}$ , exceto uma multicamada que é mais espessa (5  $\mu\text{m}$ ).

**Tabela 17.** Resultados de DSC a de multicamadas Ni/Al aquecidas a 10 e 40 °C/min.

Período/polarização do substrato	Velocidade de aquecimento	Temperatura de Onset Point (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Calor libertado(J/g)
25 nm / -40 V	40 °C/min	236	270	207
			336	470
	10 °C/min	209	242	148
			303	332
25 nm/-80 V	40 °C/min	239	273	37
			333	50
			620	40
	10 °C/min	265	295	754
			888	1920
			906	2077
25 nm/-40 V canhão de iões ligado durante deposição	40 °C/min	214	236	65
			814	14
			884	212
	10 °C/min	222	287	339
			907	1424
			921	9222
45 nm/-40 V	40 °C/min	245	270	66
			390	56
			424	143
	10 °C/min	220	239	114
			372	208
			414	26
25 nm / -40 V Espessura = 5 µm	40 °C/min	232	264	145
			337	116
			951	63
	10 °C/min	213	236	74
			840	109
			903	428

A análise por SEM e XRD foi feita apenas nas multicamadas de 25 e 45 nm de período com polarização de substrato de -40 V, assinaladas a azul na tabela 17, para

uma velocidade de aquecimento de 40 °C/min. Na figura seguinte (figura 22) encontra-se a curva de DSC da multicamada com  $\lambda = 25$  nm e com uma espessura total de 2,7  $\mu$ m realizada com uma velocidade de aquecimento de 40°C/min. Estão assinaladas com “x” as temperaturas às quais as multicamadas foram analisadas por XRD (após deposição, 500 °C e 1000 °C) e por SEM (300 °C, 500 °C e 1000 °C). As duas fases detetadas formam-se com a mesma temperatura de “onset point temperature”, 236 °C.

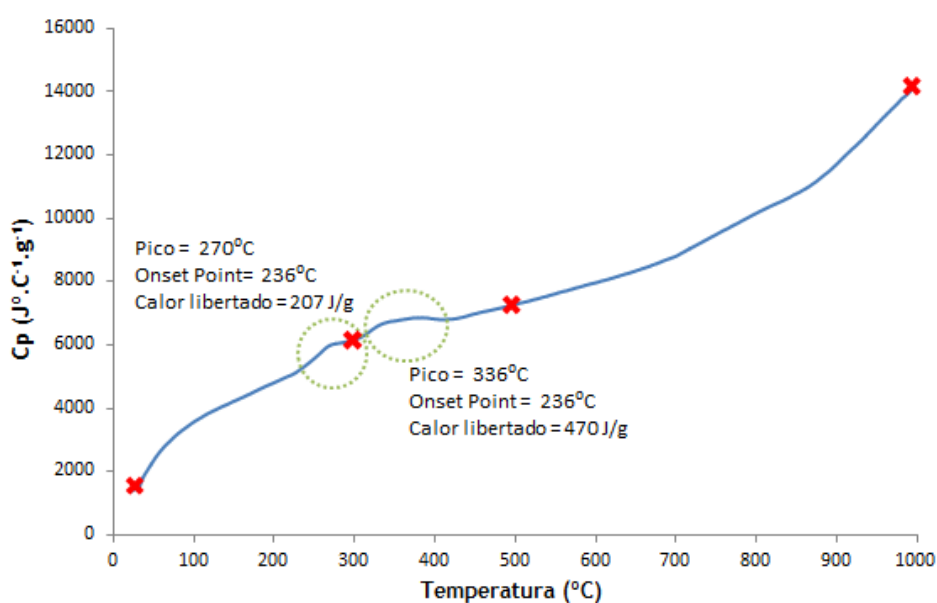


Figura 22. Curva de DSC para a multicamada com  $\lambda = 25$  nm e 2,7  $\mu$ m espessura.

Na figura 23 podem-se observar os resultados de XRD com as fases identificadas às temperaturas de 500 e 1000  $^\circ C$ , e à temperatura ambiente (após deposição).

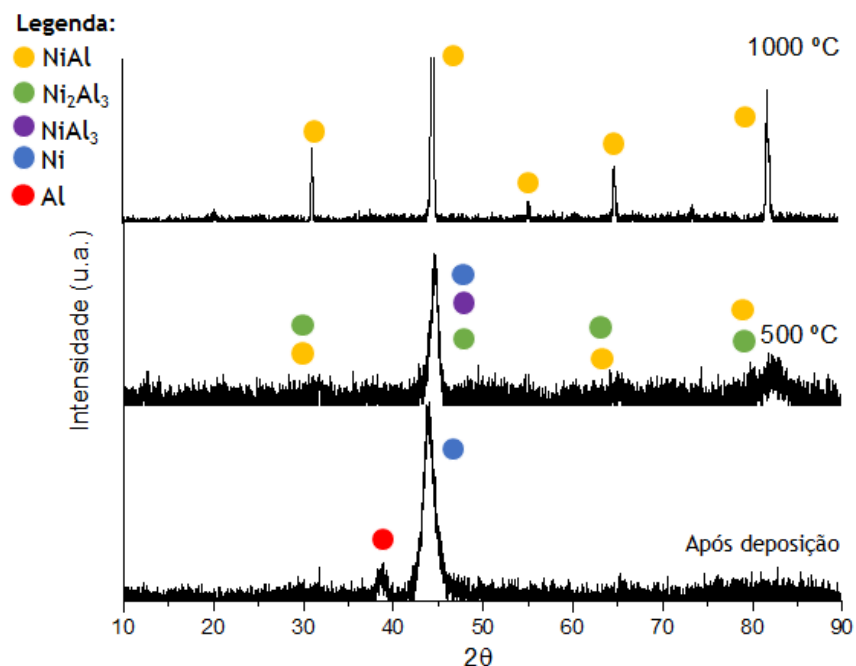
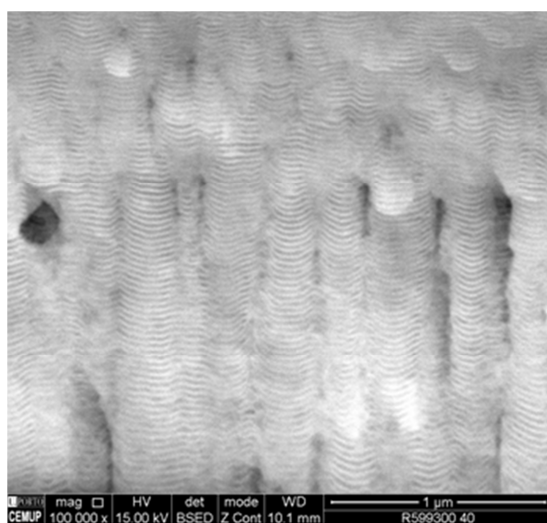


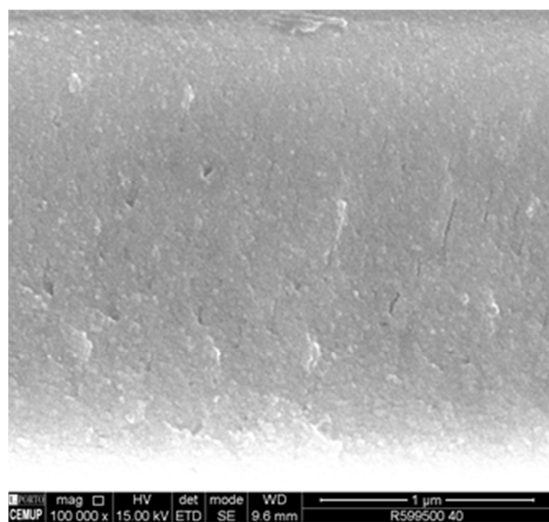
Figura 23. Difratomogramas de raios-X da multicamada com  $\Lambda = 25$  nm e  $2,7 \mu\text{m}$  espessura.

De acordo com os resultados de XRD, a amostra inicial apresenta picos de Ni e Al. Até aos 500 °C, pela curva de DSC, existem duas reações que correspondem à formação de NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al e NiAl. O posterior aumento da temperatura até aos 1000 °C leva à formação da fase final de NiAl.

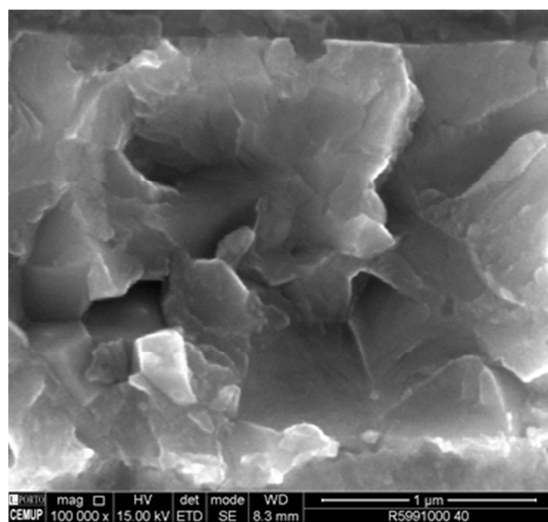
Na figura 24, observamos imagens obtidas por SEM às temperaturas de (a) 300, (b) 500 e (c) 1000 °C. As imagens de SEM são indicadoras de que o filme mantém a estrutura multicamada até aos 300 °C. Aos 500 °C a multicamada reage completamente e perde a morfologia em camadas e começa a formar várias fases intermédias com grãos equiaxiais pequenos até à formação da fase final NiAl, presente na amostra aos 1000 °C.



(a)



(b)



(c)

**Figura 24.** Imagens obtidas por SEM da multicamada com  $\Lambda = 25$  nm e espessura de  $2,6 \mu\text{m}$  a a) 300, b) 500 e c) 1000 °C.

Na imagem 25 visualiza-se a curva DSC para a multicamada com  $\Lambda = 45$  nm e espessura de  $2,9 \mu\text{m}$  testada com uma velocidade de aquecimento de  $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Estão assinaladas com “x” as temperaturas às quais foram efetuadas análises de XRD (após deposição, 300 °C, 500 °C e 1000 °C).

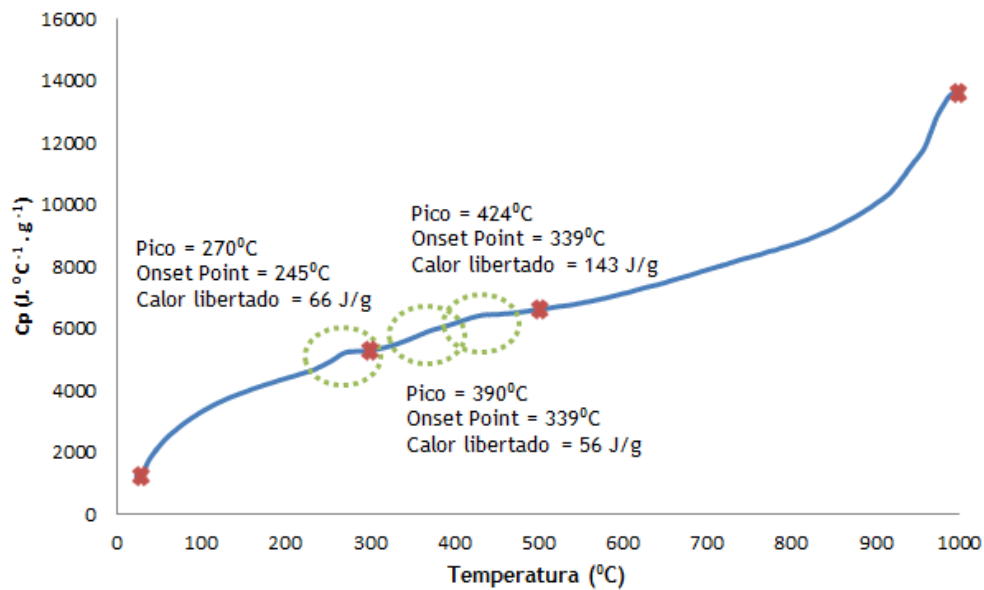


Figura 25. Curva de DSC da multicamada com  $\Lambda = 45$  nm e espessura de  $2,9 \mu m$ .

Para identificar as fases presentes foi realizado XRD (figura 26). Este período apresenta formação de mais fases intermédias comparativamente com as fases observadas para a multicamada com 25 nm de período.

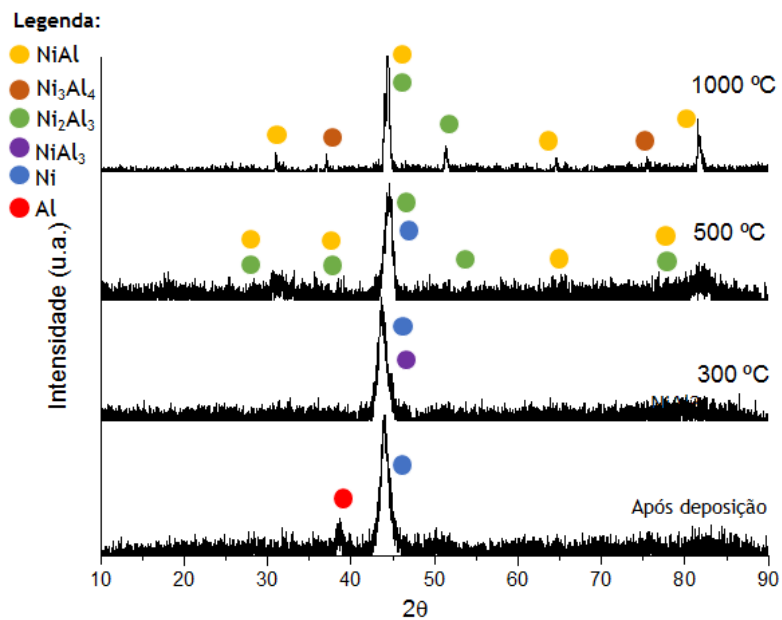


Figura 26. Difratomogramas de raios-X da multicamada  $\Lambda = 45$  nm e espessura de  $2,9 \mu m$ .

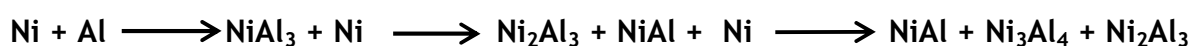
Esta multicamada apresenta a formação de várias fases intermédias e a 1000 °C não se deteta apenas a fase final NiAl, mas também as fases Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (formou-se a 500 °C) e a fase Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>.

A sequência de fases para os dois períodos estudados é a seguinte:

25 nm:



45 nm:



Estes resultados demonstram que para períodos elevados, neste caso 45 nm, não ocorre maior libertação de calor e existe a formação de fases intermédias até à fase final NiAl. Porém, aos 1000 °C foi encontrada outra fase, Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>. Este resultado pode indicar que a multicamada ainda não terminou de reagir para obter por completo a fase equilíbrio NiAl, de acordo com a composição química global da multicamada. Períodos de 25 nm apresentam três reações até à fase final de NiAl. No entanto, é possível por vezes, ter algumas reações sobrepostas, reduzindo o número de reações visíveis pelo ensaio de DSC. As fases intermédias NiAl<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> vão de encontro com as fases encontradas no trabalho de Simões *et al.* [22]. O autor Cao *et al.* [11] refere que a fase NiAl<sub>3</sub> é formada antes da fase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e tal verifica-se para a multicamada de 45 nm de período.

Baixas velocidades de aquecimento (10°C/min) promovem a antecipação da primeira reação exceto nas multicamadas cujos parâmetros de deposição variam (-80V e canhão de iões ligado durante a deposição). A multicamada de 25 nm de período mas com uma espessura total de 5 µm (maior tempo de deposição) não apresentou um maior aumento de libertação de calor em comparação com a multicamada homóloga mas de espessura inferior. O aumento do tempo de deposição faz com que os filmes estejam mais tempo à temperatura de deposição o que pode aumentar a interdifusão seguida de reação durante o processo de deposição e justificar este resultado. A única diferença reside nas temperaturas de transformação das reações finais que ocorrem a temperaturas substancialmente superiores (aproximadamente 800°C).



As multicamadas com variações de parâmetros na sua deposição (-80 V de polarização do substrato e canhão de iões ligado durante deposição) apresentaram os melhores resultados de libertação de calor mas apenas para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. A variação destes parâmetros combinada com uma baixa velocidade de aquecimento conduz à formação das fases intermetálicas mais tardiamente (aproximadamente 880°C) mas promove uma maior libertação de calor. A evolução estrutural é semelhante em ambas as multicamadas e a fase final indica ser NiAl. Contudo, a libertação de calor para a amostra que teve o canhão de iões ligado durante a deposição obteve uma libertação de calor da ordem de 9222 J/g, o máximo atingido de entre as multicamadas estudadas. De acordo com Simões *et al.* [22] a multicamada com maior libertação de calor foi a de 14 nm de período com 364 J/g, e o aumento do período para 30 nm não aumentou a quantidade de calor libertado. Por comparação, neste trabalho foi possível obter uma libertação de energia substancialmente superior (2077 e 9222 J/g) para multicamadas com um período superior, 25 nm.

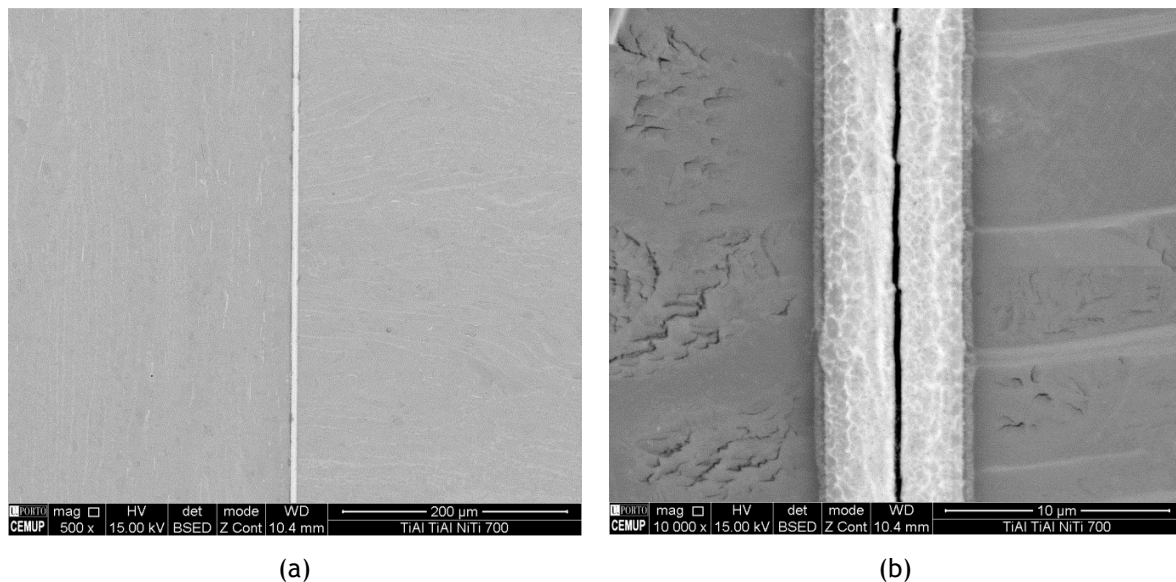
## 3.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas

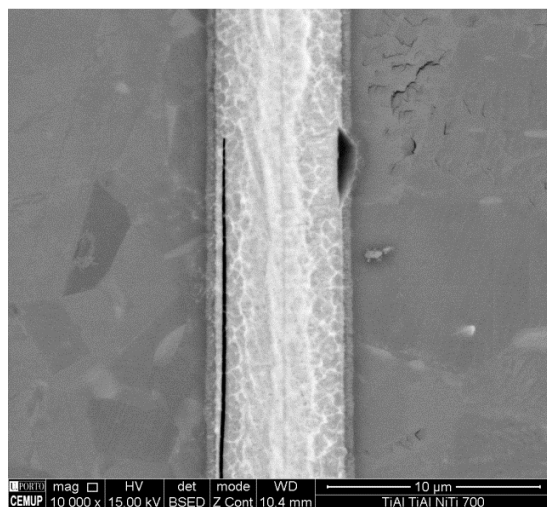
Este capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados das ligações no estado sólido com multicamadas reativas. O capítulo será dividido em duas partes. Na primeira serão discutidas as ligações por difusão no estado sólido com multicamadas de Ni/Ti e na segunda parte serão discutidas as ligações no estado sólido com multicamadas de Ni/Al.

### 3.2.1 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas Ni/Ti

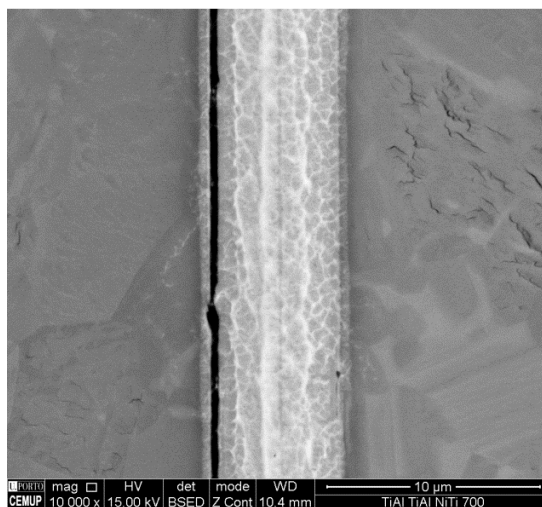
Com o objectivo de melhorar as ligações por difusão no estado sólido, de ligações similares e dissimilares de ligas de TiAl, processaram-se ligações utilizando multicamadas de Ni/Ti, com período de 30 nm e espessura total de 2  $\mu\text{m}$ , como intercamada.

Na figura seguinte (figura 27) pode-se observar a interface da junta de uma ligação similar de TiAl realizada a 700 °C/25 MPa/180 min.





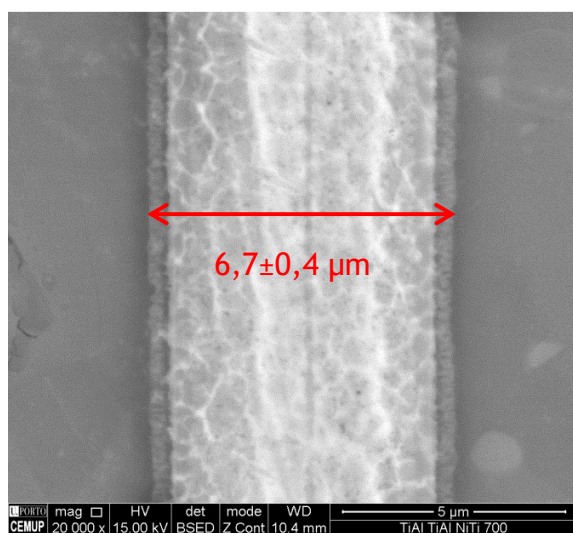
(c)



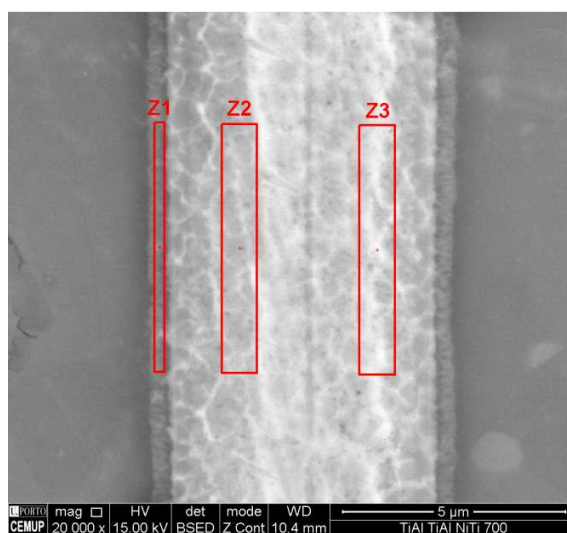
(d)

**Figura 27.** Imagens de SEM da ligação TiAl-TiAl realizada a 700 °C/25 MPa/180 min.

Na figura 27 (b), (c) e (d) é possível observar que a ligação apresenta muitos defeitos como fraturas e poros ao longo da interface da ligação e ao longo da interface material de base/multicamada. Contudo, existem pequenas zonas bem ligadas com uma espessura de  $6,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$  (figura 28.(a)) como se pode ver pelas imagens da figura 27.



(a)



(b)

**Figura 28.** Imagens de SEM da ligação TiAl-TiAl realizada a 700°C/25 MPa/180min.

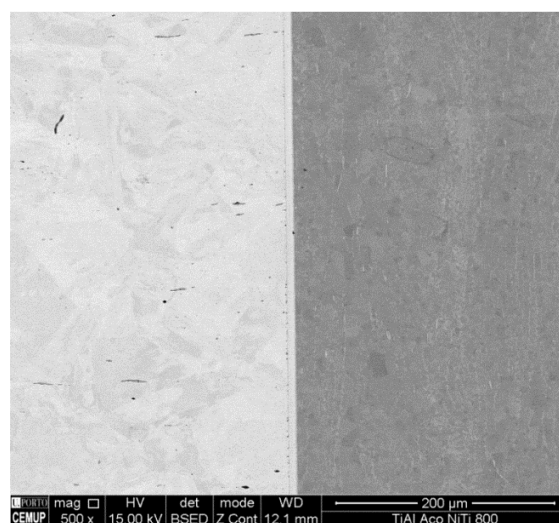
As zonas assinaladas na figura 28 (b) foram analisadas por EDS. Este resultados estão compilados na tabela 18.

**Tabela 18.** Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 28.

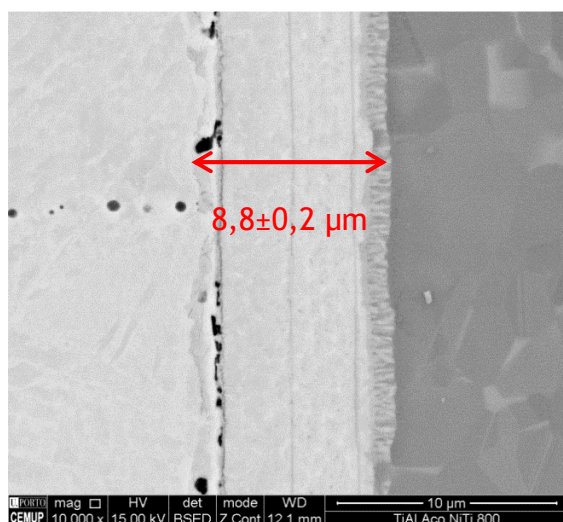
Zona	Ti	Al	Ni	Nb	Fases prováveis
Z1	56,8	28,4	11,1	3,7	AlNiTi + AlNi <sub>2</sub> Ti + Ti <sub>3</sub> Al
Z2	51,5	-	48,5	-	NiTi
Z3	50,1	-	49,9	-	NiTi

Pela análise da composição química determinada por EDS, confirma-se que a interface é constituída pela fase NiTi nas zonas Z2 e Z3, determinadas pela combinação dos resultados de EDS e o diagrama binário Ni-Ti [35]. Ocorreu difusão de Ni da interface para o material de base que possivelmente levou à formação, na zona 1, das fases AlNiTi, AlNi<sub>2</sub>Ti e Ti<sub>3</sub>Al pelo diagrama ternário Al-Ni-Ti [35]. No entanto, a análise microestrutural não apresenta uma microestrutura que possa ser constituída por estas três fases. A realização de análises através de EBSD e TEM com difracção de eletrões em área selecionada (SAED) era essencial para identificar as reais fases presentes nesta zona. Não ocorreu a difusão do Ni para o material de base a esta temperatura.

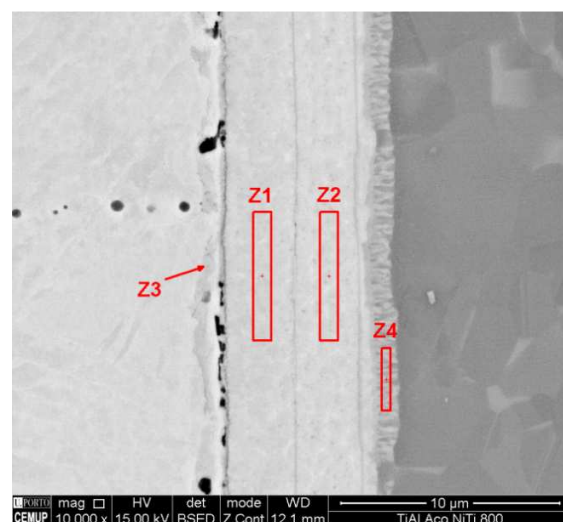
Na figura 29 pode-se observar a interface da ligação dissimilar entre TiAl e aço inoxidável processada a 800 °C/25 MPa /60 min com uma espessura de 8,8±0,2 µm (figura 29.(b)). A tabela 19 mostra os resultados de EDS correspondentes às zonas assinaladas na figura 29 (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 29. Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 800°C/25 MPa/60min.

Tabela 19. Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 29.

Zona	Ti	Ni	Al	Nb	Cr	Fe	Fases prováveis
Z1	47,5	40,7	-	-	-	11,8	NiTi <sub>2</sub> + NiTi
Z2	48,4	51,6	-	-	-	-	NiTi <sub>2</sub> + NiTi
Z3	-	-	-	-	23,3	76,7	α Fe + σ
Z4	36,1	23,1	36,0	4,8	-	-	AlNiTi

Nas imagens de SEM da figura 29 é possível também observar porosidades próximas ao aço. Estas porosidades encontram-se de forma uniforme ao longo da interface aço/multicamada. Isto pode ser uma indicação de um problema de adesão entre a multicamada e o aço durante o processo de deposição. Pelos dados de EDS da tabela 19, verifica-se que a interface no lado do material de base de TiAl apresenta uma camada composta por AlNiTi de acordo com o diagrama ternário Al-Ni-Ti [35]. Esta camada apresenta grãos colunares que já foram observados por Simões *et al.* [29], que também identificaram a fase AlNiTi. A fase  $\alpha\text{Fe}+\sigma$  vai de encontro com as fases encontradas no trabalho de Simões *et al.* [34].

A diminuição da temperatura para a união dissimilar de TiAl a aço resultou numa falha de ligação, mesmo com um aumento da pressão para 100 MPa. Esta ligação foi realizada a 600 °C/100 MPa/60 min e as imagens de SEM podem ser observadas na figura 30. Com base nestes resultados, é visível que a microestrutura e a ligação das multicamadas depende da difusão dos elementos dos materiais de base. As zonas identificadas na figura 30 (b) foram analisadas por EDS e os resultados podem ser observados na tabela 20.

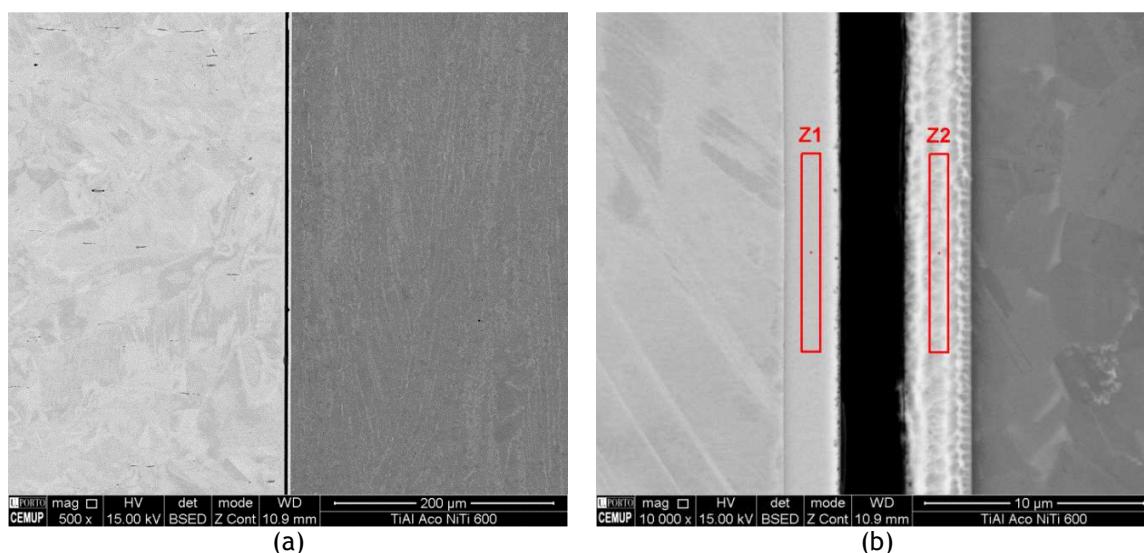


Figura 30. Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 600 °C/100 MPa/60 min.

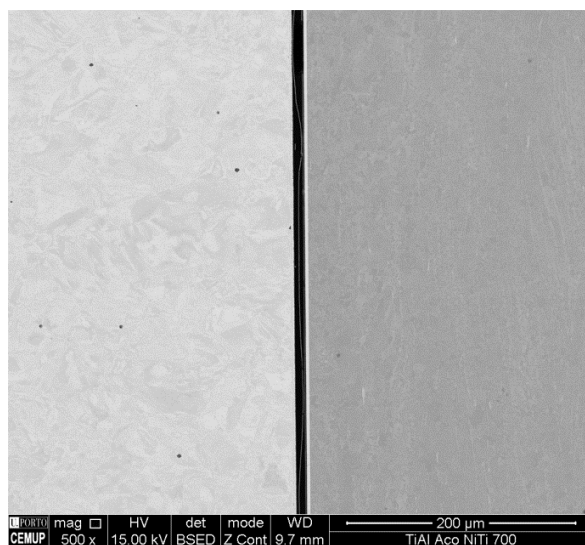


**Tabela 20.** Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 30.

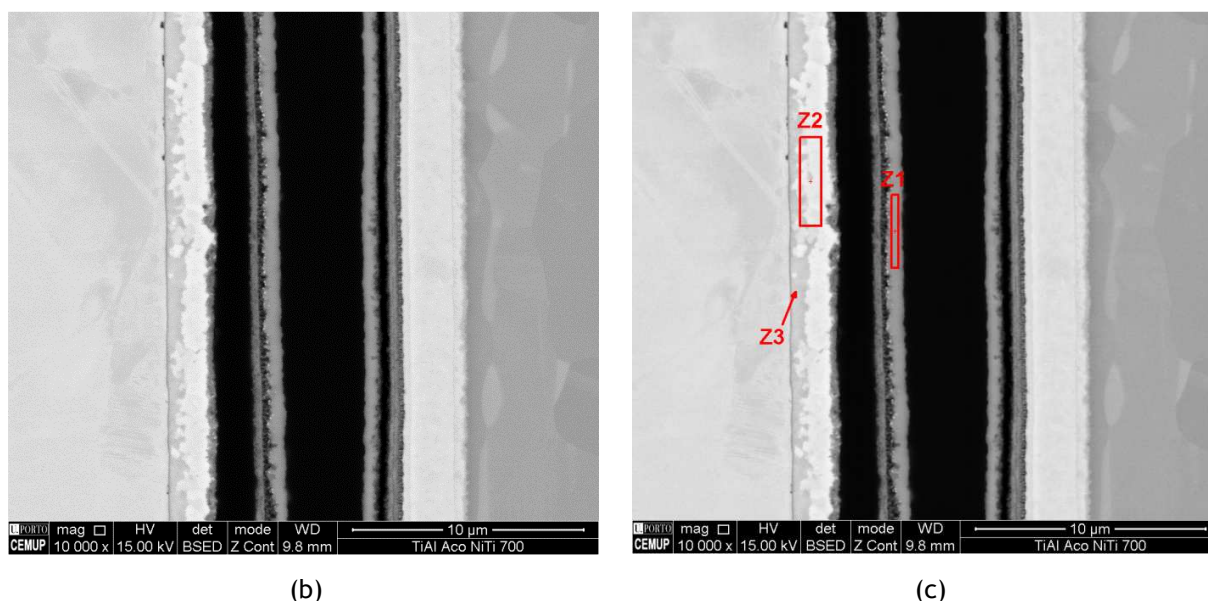
Zonas	Ni	Ti	Fe	Fases prováveis
Zona 1	60,2	47,8	-	Ni <sub>3</sub> Ti + NiTi
Zona 2	55,7	37,0	7,3	NiTi

Com a análise de EDS, as fases prováveis são NiTi e Ni<sub>3</sub>Ti com base no diagrama binário [35]. O Ni não difundiu para os materiais de base. Nestas condições de processamento não há a difusão necessária para que haja uma ligação.

Aumentando a temperatura de ligação para 700 °C também não se observa ligação. A ligação foi processada a 700 °C/25 MPa/180 min e as imagens de SEM são apresentadas na figura 31.



(a)



**Figura 31.** Imagens de SEM da ligação TiAl-Aço realizada a 700 °C/25 MPa/180 min.

Os resultados são semelhantes aos obtidos a 600 °C com a única diferença na microestrutura das multicamadas do lado do aço. A ligação falhou, não se encontrando os materiais unidos em nenhum ponto da interface. Na tabela 21 encontra-se a composição química determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 31 (c).

**Tabela 21.** Composição química (%at) determinada por EDS das zonas da ligação assinaladas na figura 31.

Zonas	Ti	Ni	O <sub>2</sub>	Cr	Fe	Fase prováveis
Z1	35,4	-	64,6	-	-	TiO <sub>2</sub>
Z2	30,6	63,6	-	-	5,8	Ni <sub>3</sub> Ti + NiTi
Z3	29,3	29,1	-	15,5	26,1	NiTi + αFe

As fases TiO<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti e NiTi foram identificadas por recurso aos diagramas binários Ni-Ti [35] e Ti-O [36]. A esta temperatura não se observa união e existe um destacamento da multicamada que levou à oxidação do filme com a formação de TiO<sub>2</sub> (zona Z2). Este comportamento é semelhante ao observado quando as multicamadas são tratadas termicamente. Uma explicação para tal poderá consistir no facto de uma



falha na multicamada de modo a promover a fratura o que leva ao destacamento e posteriormente a oxidação da multicamada. Consequentemente, a resto da multicamada que ficou aderida ao material de base fica rica em Ni o que promove à formação de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . A zona 3 apresenta algum Ti e Ni provenientes da multicamada formando NiTi e observa-se a fase  $\alpha\text{Fe}$  que vai de acordo com Simões *et al.* [34]. Estes resultados são os mesmos observados quando se observa a evolução das multicamadas com substrato sem Ti com a temperatura. Para estas multicamadas o substrato parece ter um efeito muito significativo na evolução das multicamadas com a temperatura. Quando as multicamadas são tratadas termicamente sem nenhum substrato ou com substratos que não apresentam um teor de Ti, o aumento da temperatura promove a formação do óxido. Ao contrário, quando as multicamadas são tratadas termicamente com substratos com teores de Ti, não ocorre a formação de óxido uma vez que o coeficiente de difusão de Ti no NiTi é elevada promove a formação de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  evitando a formação do  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.2 Ligações por difusão no estado sólido com multicamadas de Ni/Al

As ligações por difusão no estado sólido de uma superliga de Ni (Inconel 718) foram realizadas utilizando multicamadas de Ni/Al, com períodos de 5 e 14 nm e espessura total de 2  $\mu\text{m}$ , como intercamada.

A ligação foi realizada a 700 °C/10 MPa/ 60 min com multicamada de 14 nm de período (figura 32).

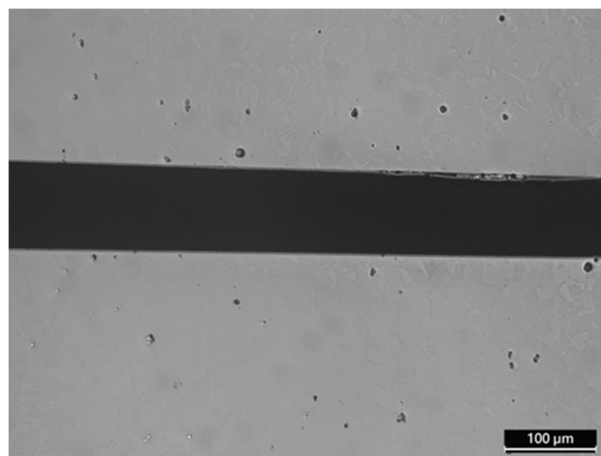
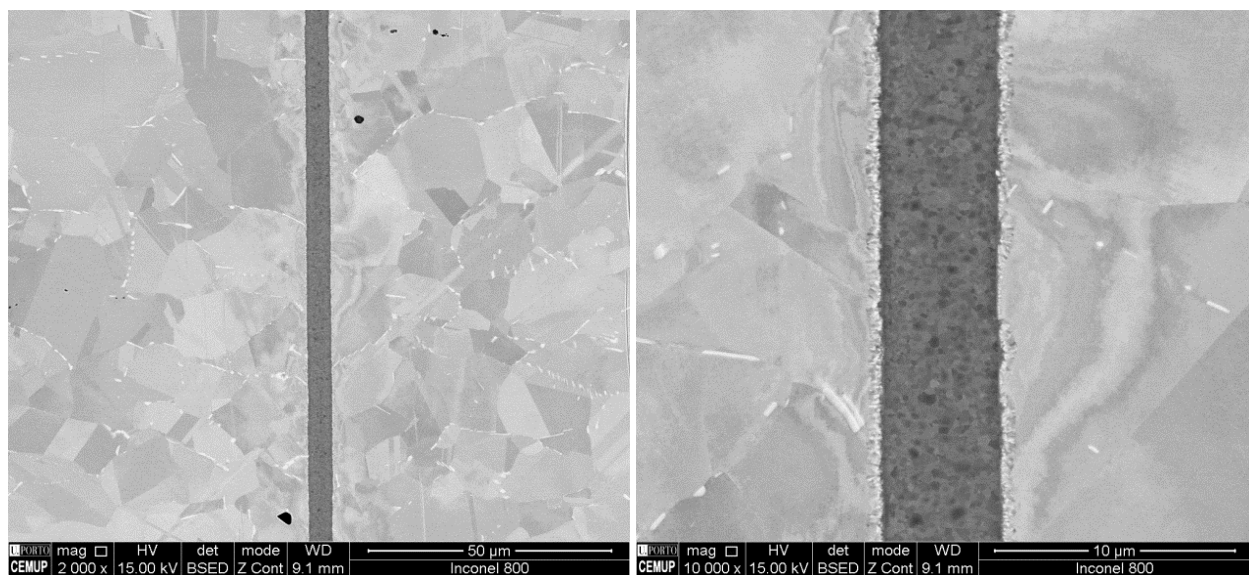


Figura 32. Imagem de MO da ligação similar de Inconel 718 a 700 °C/10 MPa/ 60 min.

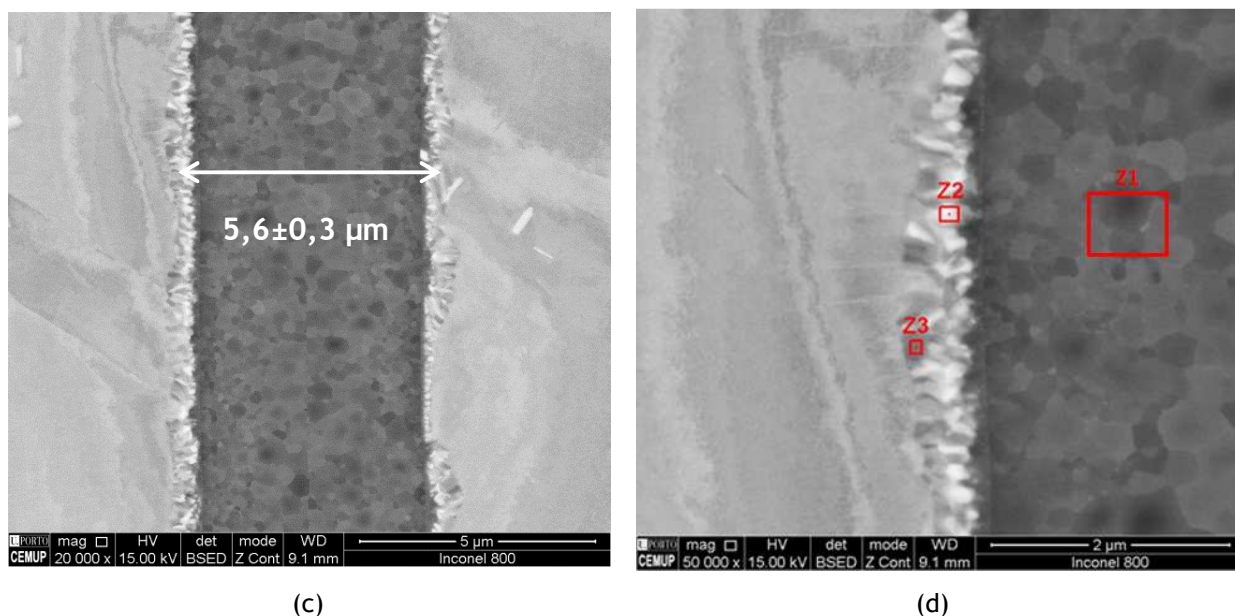
Na figura 32 pode-se observar em secção transversal os materiais de base onde é possível verificar que a ligação similar de Inconel com a multicamada de 14 nm de período a 700 °C, com uma pressão de 10 MPa durante 60 min, falhou. Esta multicamada, de acordo com Simões *et al.* [22], é das mais promissoras como intercamada para a realização de ligações por difusão no estado sólido devido à elevada libertação de calor. No entanto, a libertação de calor da multicamada não foi suficiente para promover a união com estas condições de processamento. A temperatura não foi suficiente para favorecer a difusão, a pressão pode ter sido demasiado baixa para manter uma razoável deformação microscópica e/ou o tempo de ligação poderá ter sido reduzido.

Na figura 33, são apresentadas as imagens de SEM da interface da ligação similar de Inconel com a multicamada de 5 nm de período, realizada a 800 °C/25 MPa/60 min e apresenta uma espessura de  $5,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . A ligação similar de Inconel a 800 °C/25 MPa/60 min foi bem sucedida pois apresenta uma junta sã e isenta de defeitos.



(a)

(b)



**Figura 33.** Imagens obtidas por SEM da interface da ligação similar de Inconel a 800 °C/25 MPa/60 min.

As zonas representadas na figura 33 (d) foram analisadas por EDS e as composições químicas determinadas encontram-se na tabela 22.

**Tabela 22.** Composição química (%at) determinada por EDS das zonas assinaladas da ligação da figura 33 (d).

Zonas	Ni	Al	Fe	Cr	Nb	Mo	Fases prováveis
Zona 1	44,3	55,6	-	-	-	-	NiAl
Zona 2	34,6	10,0	20,3	25,0	5,6	4,5	-
Zona 3	48,7	6,1	12,6	27,9	3,0	1,7	-

As zonas 2 e 3 são muito pequenas e como tal apresenta vários elementos devido ao volume de interação de EDS ser maior que o tamanho destas zonas, por esta razão não foram identificadas as fases prováveis. Com base nestes resultados pode-se observar que ocorreu a reação das multicamadas com formação de NiAl de acordo com o previsto pelo diagrama Ni-Al [35]. Algum Al difundiu para o material de base (entre 6 a 10%at.) e ocorreu a formação de grãos colunares ricos em Ni. É possível também verificar nas figuras 33 (b) e 33 (c) deformação entre a interface e junto aos materiais

de base. Isto ocorre porque a pressão e temperatura podem ser muito elevadas para este material de base. Esta deformação foi observada com mais cuidado recorrendo a ensaios de EBSD. Na figura 34 pode-se observar o mapa da figura inversa de polos onde é claro a orientação cristalográfica dos grãos de NiAl que constituem a interface assim como do material de base. É importante salientar a grande diferença do tamanho de grão entre a interface e o material de base. Com o objectivo de analisar com mais pormenor a deformação junto a interface outros mapas foram realizados e estão presenta na figura 35. Nesta imagem pode-se observar o perfil de orientação de dois grãos presentes junto à interface, entre NiAl e o material de base.

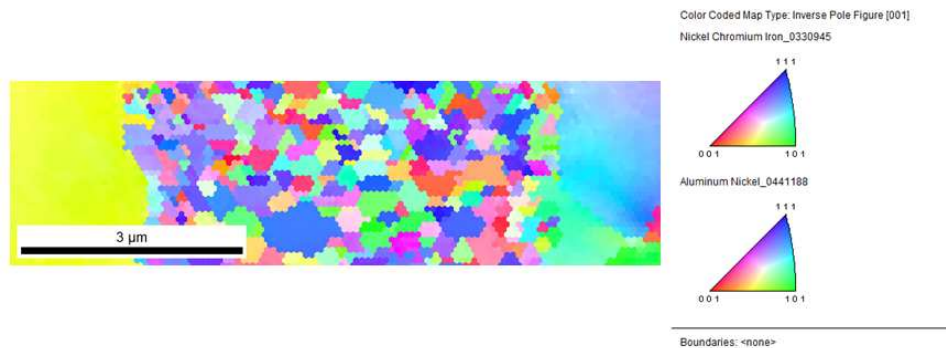


Figura 34. Mapa OIM<sup>TM</sup> obtido por EBSD da interface da ligação.

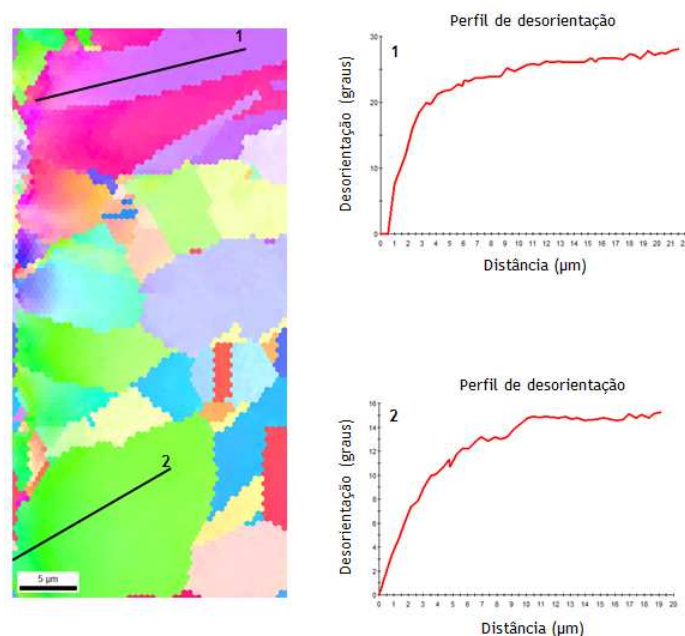
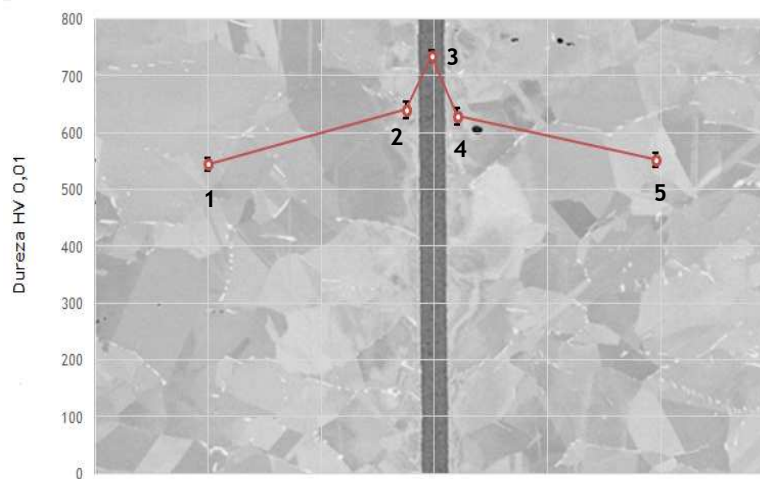


Figura 35. Mapa OIM<sup>TM</sup> de EBSD com perfil de desorientação ao longo dos grãos assinalados com 1 e 2.

Estes resultados de EBSD confirmam uma deformação dos grãos junto a interface. Com os gráficos apresentados na figura 35 (1 e 2), verifica-se que o cristal sofre uma rotação até perto de  $30^{\circ}$  onde estabiliza, para o grão 1, e no segundo caso o cristal sofre rotação até perto de  $16^{\circ}$  onde estabiliza (grão 2). Uma rotação de 10 graus já é considerada elevada, o que indica que os grãos sofreram tensões que os deformaram perto da interface.

Em relação às propriedades mecânicas da junta, a dureza foi avaliada ao longo da interface. Na figura 36 apresenta-se o perfil de durezas da ligação similar de Inconel 718.



**Figura 36.** Imagem de SEM da ligação similar de Inconel 718 com a variação da dureza.

A variação da dureza, presente na figura 36, revela que há um aumento de dureza do material de base até à interface. A interface é composta por uma fase intermetálica e por pequenos grãos equiaxiais o que justifica o aumento de dureza (ponto 3 da figura 36). Entre o material de base e a interface existe deformação detetada por EBSD (figura 35). A realização de durezas, nesta zona, comprova que o material foi endurecido por deformação (pontos 2 e 4 da figura 36). Após a deformação há mais deslocações (maior densidade de deslocações) e estas deslocações são um obstáculo para o seu próprio movimento.

Como referido, esta ligação foi bem sucedida. A multicamada de 5 nm apresenta uma mais baixa libertação de calor de acordo com Simões *et al.* [30]. Contudo, a utilização desta multicamada é benéfica nestas condições de

processamento. Esta temperatura e pressão favorecem a difusão para originar uma ligação uniforme. No entanto, as condições de processamento foram elevadas para a liga em estudo, pois ocorreu uma ligeira deformação. Poderia ser benéfico utilizar esta multicamada com o objectivo de obter uma ligação sã mas com uma temperatura mais baixa (700 °C).

Em suma, encontra-se na tabela 23 um resumo das ligações realizadas, as suas condições de processamento e o seu resultado. As experiências foram realizadas com condições de processamento (temperatura, pressão e tempo) menos exigentes do que as reportadas em trabalhos anteriores, mas estas não foram suficientes para promover uma ligação com elevada qualidade, isenta de defeitos.

**Tabela 23.** Resumo das ligações efetuadas neste trabalho.

<b>Ligações</b>	<b>Condições de processamento</b>	<b>Multicamadas - Período</b>	<b>Resultado</b>
<b>TiAl - Aço</b>	600 °C/100 MPa/60 min	Ni/Ti - 30 nm	Falhou
<b>TiAl - Aço</b>	800 °C/25 MPa / 60 min		Porosidades de um lado da interface
<b>TiAl - Aço</b>	700 °C/25 MPa/180 min		Falhou
<b>TiAl - TiAl</b>	700 °C/25 MPa/ 180min		Pequenas zonas ligadas, fraturou
<b>Inconel - Inconel</b>	800 °C/25 MPa/60 min	Ni/Al - 5 nm	Ligou, alguma deformação junto à interface
<b>Inconel - Inconel</b>	700 °C/10 MPa/ 60min	Ni/Al - 14 nm	Falhou

## 4. Conclusões

A ligação por difusão no estado sólido tem sido utilizada com sucesso na união similar e dissimilar de ligas de titânio e superligas de níquel. No entanto, este processo envolve altas temperaturas e pressões de modo a produzir interfaces com qualidade e com propriedades mecânicas requeridas. As interfaces obtidas são caracterizadas por apresentarem uma fina espessura e ausência de descontinuidades estruturais. Contudo, é essencial encontrar uma alternativa que permita o uso de condições de processamento menos exigentes. Com esse objectivo, multicamadas reativas de Ni/Ti e Ni/Al podem ser usadas para melhorar a difusividade da interface e poderem ser utilizadas como fonte de calor localizada. A reação exotérmica das multicamadas é influenciada por diversos fatores: a presença ou não de interdifusão, a composição química global e o período das multicamadas.

As multicamadas de Ni/Ti com períodos de 30 e 60 nm, independentemente do período apresentaram como primeira reação a formação de NiTi seguido de uma reação de grande libertação de calor entre 700 e 850°C, que corresponde à formação dos óxidos NiTiO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. As multicamadas de Ni/Ti apresentam comportamentos diferentes com substratos, dependendo do substrato pode ou não haver a formação de óxidos. As multicamadas com substrato de Si, apenas se observam duas reações que não deverão corresponder à formação de óxidos mas sim, de NiTi (primeiro pico) e de NiTi<sub>2</sub> ou Ni<sub>3</sub>Ti (segundo pico). As reações ocorrem entre 300 e 450 °C.

Nas multicamadas de Ni/Al, as multicamadas com variações nas condições de deposição (-80V de polarização de substrato e canhão de iões ligado durante deposição) apresentaram maior libertação de calor para a formação da fase final NiAl com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min (2077 J/g a 906 °C e 9222 J/g a 921 °C). A mudança de parâmetros no processo de pulverização catódica magnetron foi benéfica para a obtenção de melhores resultados, nomeadamente maior libertação de calor.

O estudo realizado neste trabalho demonstra ainda que as multicamadas de Ni/Al podem ser usadas na ligação similar por difusão no estado sólido de Inconel 718 de modo a produzir ligações em condições menos exigentes (800 °C/25 MPa/60 min)

que as utilizadas no processo convencional (1000 °C/32 MPa/30 min). O uso de multicamadas Ni/Al com uma espessura de 2 µm e com um período de 5 nm permite produzir uma junta sã com uma fina interface de aproximadamente  $5,6 \pm 0,3$  µm.

As condições de processamento das ligações com as multicamadas de Ni/Ti foram baixas (temperatura e pressão) para promover uma ligação sem defeitos. Em algumas situações foi possível baixar as condições de processamento em relação às reportadas em trabalhos anteriores, mas estas não foram suficientes para promover ligações de elevada qualidade.

Em suma, estes dados indicam que as multicamadas reativas podem favorecer ligações bem sucedidas entre materiais de base (similares e dissimilares) pelo processo de difusão no estado sólido, sem implicar a alteração estrutural dos referidos materiais. De um modo geral, as multicamadas reativas surgem como uma alternativa que pode vir a revolucionar o campo das tecnologias de ligação, que para além de poderem vir a ser melhoradas com recurso às multicamadas, também podem vir a tornar os processos mais rentáveis.



## Referências Bibliográficas

- [1] Smallman, R.E. (1985) Modern Physical Metallurgy. Fourth edition, London, ButterWorths.
- [2] Crank, J. (1975) The Mathematics of Diffusion, Second Edition, Oxford University Press
- [3] Cussler, E. L. (1997) Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems, Second Edition, Cambridge University Press,
- [4] Simões, S. (2010) Ligação por difusão no estado sólido de aluminetos de titânio revestidos com filmes finos multicamada, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [5] Jerónimo, A. (2012) Ligações por difusão com multicamadas reativas. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [6] Cunha, L. (2012) Ligações por difusão no estado sólido de ligas de titânio com multicamadas Ti/Ni. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [7] Chatterjee, S., Kundu, S., Sam, S., Mishra, B. (2014) Diffusion bonding of duplex stainless steel and Ti alloy with and without interlayer, Materials Science: 783-786.9.
- [8] Velmurugan, C., Senthilkumar, V., Sarala, S., Arivarasan, J. (2016) Low temperature diffusion bonding of Ti-6Al-4V and duplex stainless steel, Journal of Materials Processing Technology 234:272-279.
- [9] Torun, O., Karabulut, A., Baksan, B., Çelikyurek, I. (2008) Diffusion bonding of AZ91 using a silver interlayer, Mater. Des. 29, 2043-2046.
- [10] Poddar, D. (2009) Solid-state diffusion bonding of commercially pure titanium and precipitation hardening stainless steel, Int. J. of Recent Trends in Engineering and Technology 1:93-99.

- [11] Cao, J., Qi, J. Song, X.; Feng, J. (2014) Welding and joining of titanium aluminides, *Materials* 7: 4930-4962.
- [12] Çam, G., Kocak, M. (1999) Diffusion bonding of investment cast gamma-TiAl, *Journal of Materials Engineering* 34: 3345-3354.
- [13] Çam, G., Ipekoglu, G.; Bohm, K.H., Kocak, M. (2006) Investigation into the microstructure and mechanical properties of diffusion bonded TiAl alloys, *Journal of Materials Engineering* 41: 5273-5282.
- [14] Glatz, W., Clemens, H. (1997) Diffusion bonding of intermetallic Ti-47Al-2Cr-0,2Si sheet material and mechanical properties of joints at room temperature and elevated temperatures, *Intermetallics* 5: 415-423.
- [15] Song C., Cho, I., Choi, J. (2015) A study on diffusion bonding performance of Inconel 617 heat exchanger, *Int. J. Precision Engineering and manufacturing* 16: 957-963.
- [16] Zhang, G., Chandel, R.S., Seow, H.P. (2001) Solid state diffusion bonding of Inconel 718, *Science and Technology of Welding and Joining* 6:235-239.
- [17] Campbell, Stephen (2008) *Fabrication Engineering at the Micro and Nanoscale*. Third edition, Oxford University Press.
- [18] Wasa, Kiyotaka, Kanno, Isaku, Kotera, Hidetoshi (2012) *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Second Edition, Elsevier.
- [19] Noro, J., Ramos, A.S., Vieira, M.T. (2008) Intermetallic phase formation in nanometric Ni/Al multilayers thin films, *Intermetallics* 16: 1061-1065.
- [20] Ramos, A. S., Cavaleiro, A., Vieira, M. T., Morgiel, J., Safran, G. (2014) Thermal stability of nanoscale metallic multilayers, *Thin Solid Films* 571: 268-274.
- [21] Ramos, A.S., Vieira, M.T., Morgiel, J., Grzonka, J., Simões, S., Vieira, M.F. (2009) Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin films- A comparative study, *Journal of Alloys and Compounds* 484:335-340.

- [22] Simões, S., Viana, F., Ramos, A.S., Vieira, M.T., Vieira, M.F. (2010) Anisothermal solid-state reactions of Ni/Al nanometric multilayers, *Intermetallics* 19:350-356.
- [23] Simões, S., Viana, F., Ramos, A.S., Vieira, M.T., Vieira, M.F. (2010) TEM Characterization of As-Deposited and Annealed Ni/Al Multilayer Thin Film, *Microscopy and Microanalysis* 16:662-669.
- [24] Cao, J., Song, X., Wu, L., Qi, J., Feng, J. (2012) Characterization of Al/Ni multilayers and their application in diffusion bonding of TiAl to TiC cermet, *Thin Solid Films* 520 (9): 3528-3531.
- [25] Cavaleiro, A., Santos, R., Ramos, A.S., Vieira, M.T. (2014), In-situ thermal evolution of Ni/Ti multilayer thin films, *Intermetallics* 51:11-17.
- [26] Cho, H., Kim, H.Y., Miyazaki, S. (2006) Alloying process of sputter-deposited Ti/Ni multilayer thin films, *Material Science and Engineering A* 438-440:699-702.
- [27] Cavaleiro, A.J., Ramos A.S., Martins, R.M.S., Fernandes, F.M., Morgiel, J. (2015) Phase transformations in Ni/Ti multilayers investigated by synchrotron radiation-based x-ray diffraction, *Journal of Alloys and Compounds* 646:1165-1171.
- [28] Cavaleiro, A.J., Ramos A.S., Martins, R.M.S., Baetz, Vieira, M.T., Fernandez, F.M. (2013) In Situ Phase Evolution of Ni/Ti Reactive Multilayers, *Journal of Materials Engineering and Performance* 23:2446-2449.
- [29] Simões, S., Viana F., Ventzke, V., Koçak, M., Ramos, A.S., Vieira, M.T., Vieira, M.F. (2010) Diffusion bonding of TiAl using Ni/Al multilayers, *Journal of Materials Engineering and Performance* 45:4351-4357.
- [30] Ramos, A. S., Vieira, M.T., Simões, S., Viana, F., Vieira, M.F. (2009) Joining of superalloys to intermetallics using nanolayers, *Advanced Materials Research*. 59: 225-229.
- [31] Simões, S., Viana, F., Ramos, A. S., Vieira, M. T., Vieira, M. F. (2016) Reaction-assisted diffusion bonding of TiAl alloy to steel, *Materials Chemistry and Physics* 171:73-82

- [32] Cavaleiro, A.J., Ramos, A.S., Fernandes, F.M., Schell, N., Vieira, M.T. (2014) In-Situ Characterization of NiTi/Ti6Al4V Joints During Reaction-Assisted Diffusion Bonding Using Ni/Ti Multilayers, *Journal of Materials Engineering and Performance* 23:1625-1629.
- [33] Simões, S., Viana, F, Ramos, A.S., Vieira M.T, Vieira, M.F. (2013) Reaction zone formed during diffusion bonding of TiNi to Ti6Al4V using NiTi nanolayers, *Journal Material Science* 48:7718-7727.
- [34] Simões, S., Ramos, A. S., Viana, F., Vieira, M. T., Vieira, M. F. (2016) Joining of TiAl to steel by diffusion bonding with Ni/Ti reactive multilayers, *Metals* 6:96.
- [35] Baker, H., ed. (1992) *Alloy Phase Diagrams*, Volume 3. ASM Handbook.
- [36] Murray, J. L. (1987) *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, Metals Park, Ohio.

## Anexo

Deste trabalho de dissertação foi possível apresentar um poster na conferência Microscopy and Microanalysis in Materials and Life Sciences. Ganhou o prémio de melhor poster na categoria de Ciência dos Materiais.

Poster: Adriana Marques, A. S. Ramos, M. T. Vieira and S. Simões, Microscopy and Microanalysis in Materials and Life Sciences, 2016, ICBAS, Porto, Portugal

